Série E
N° d'ordre :
4

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Gabriel FOËX
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Strasbourg.

1re THÈSE. — Recherches sur le paramagnétisme.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 décembre 1921 devant la Commission d'examen

MM. MULLER..... *Président.*
Pierre WEISS.. } *Examinateurs.*
H. OLLIVIER... }

LANGEVIN..... *Prof^r au Collège de France*

PARIS
MASSON ET C^ie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1921

Série E
N° d'ordre :
4

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Gabriel FOËX

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Strasbourg.

1re THÈSE. — Recherches sur le paramagnétisme.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le décembre 1921 devant la Commission d'examen

MM. MULLER..... *Président.*
Pierre WEISS .. } *Examinateurs.*
H. OLLIVIER ... }

LANGEVIN..... *Prof[r] au Collège de France*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

PARIS
MASSON ET C[ie], ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1921

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen	E. BATAILLON....	Professeur de Biologie générale.
Professeurs.....	A. DENJOY	Mathématiques générales.
	G. VALIRON	Calcul différentiel et intégral.
	H. VILLAT.....	Mécanique.
	M. FRÉCHET.....	Analyse supérieure.
	E. ESCLANGON ...	Astronomie.
	P. WEISS.....	Physique générale.
	H. OLLIVIER.....	Physique générale.
	E. ROTHÉ.....	Physique du Globe.
	P. MULLER.....	Chimie générale et chimie physique.
	L. HACKSPILL....	Chimie minérale.
	H. GAULT.....	Chimie organique.
	E. TOPSENT.....	Zoologie et Anatomie comparée.
	C. HOUARD	Botanique.
	E. TERROINE.....	Physiologie générale.
	J. DE LAPPARENT	Pétrographie.
	M. GIGNOUX.....	Géologie et Paléontologie.
Secrétaire	A. RENARD.....	

A MA MÈRE

A MA FEMME

A LA MÉMOIRE DE MON FRÈRE ALBERT
ET DE MON BEAU-FRÈRE PIERRE
MORTS POUR LA FRANCE

A MONSIEUR PIERRE WEISS

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'INSTITUT

Hommage de reconnaissance
et de respectueuse affection.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548023_0065

RECHERCHES SUR LE PARAMAGNÉTISME

INTRODUCTION

Les recherches qui sont exposées au cours du présent mémoire avaient pour objet l'étude précise des variations thermiques du coefficient d'aimantation de diverses substances paramagnétiques. Elles ont été entreprises en 1912 dans le laboratoire de M. Pierre Weiss, à l'Ecole Polytechnique de Zürich. Interrompues par la guerre, en 1914, elles n'ont pu être reprises qu'en 1919 à l'Institut de physique de la Faculté des sciences de Strasbourg.

Pendart leur interruption, diverses publications sur des sujets voisins ont enlevé à certains chapitres une partie de leur actualité. Cependant il m'a paru intéressant de publier intégralement les résultats de mes recherches expérimentales, d'abord parce qu'ils confirment les résultats des travaux en question et ensuite parce qu'ils les présentent sous un jour nouveau et les généralisent en les rattachant à d'autres faits expérimentaux acquis au cours de la présente étude. Je suis donc amené à exposer comme s'ils étaient nouveaux des faits déjà partiellement connus. Tous ceux de mes résultats qui se trouvent dans ce cas étaient acquis avant la guerre, c'est-à-dire bien avant leur publication par différents auteurs.

Le grand intérêt de l'étude des variations thermiques de l'aimantation réside dans ce fait qu'elle permet d'atteindre deux grandeurs extrêmement importantes pour la connaissance de la structure des molécules, à savoir :

Le moment magnétique de l'atome ;

Le champ moléculaire.

Il est presque superflu de souligner l'intérêt de premier ordre qui s'attache à leur détermination. Il suffira de rappeler les résultats fournis par les mesures systématiques de ces deux quantités.

La connaissance exacte d'un certain nombre de *moments atomiques* a permis de reconnaître l'existence du magnéton ; elle a donné le moyen d'exprimer sous une forme précise les relations étroites, connues depuis longtemps, qui existent entre propriétés magnétiques et chimiques. Elle a fait faire de notables progrès à l'étude physico-chimique des solutions et des alliages. Il est permis d'espérer que dans cette voie, elle pourra rendre encore les plus grands services. Enfin elle a mis au jour un phénomène d'allure tout à fait particulière, que l'on n'a pu encore rapprocher d'aucun autre phénomène physique : c'est celui du coude apparaissant à température déterminée dans les droites qui représentent $1/\chi$ en fonction de T pour les ferromagnétiques à température supérieure à θ [1]. Ce phénomène, signalé pour la première fois par Weiss et Foëx en 1911 correspond à une variation rapide et simultanée du nombre de magnétons et du champ moléculaire, établissant par là une étroite relation entre ces deux grandeurs que l'on pouvait supposer entièrement indépendantes puisque le champ moléculaire ne paraît pas être d'origine magnétique.

Tandis que cette étude des variations thermiques de l'aimantation était très avancée pour les substances ferromagnétiques, tandis qu'elle était à peu près inutile pour les solutions étendues qui suivent certainement la loi de Curie, elle se trouvait presqu'entièrement à reprendre pour les paramagnétiques en solution concentrée ou à l'état solide.

(1) χ désigne le coefficient d'aimantation, T la température et θ le point de Curie.

Il était en effet à peu près certain que, dans les solutions concentrées, les actions mutuelles entre molécules commenceraient à se faire sentir, puisque la cristallisation peut y prendre naissance. On pouvait prévoir que les champs moléculaires commenceraient à s'y manifester et que, par suite, la loi de Weiss [1] relative aux températures supérieures au point de Curie leur serait probablement applicable.

Les mesures relatées au chapitre II ont établi qu'il existe effectivement des solutions dans lesquelles les actions mutuelles sont assez intenses pour donner des écarts très marqués à la loi de Curie. Les expériences sont, au contraire, fort bien représentées par la loi

$$\chi(t - \theta) = C$$

la température θ est négative pour certaines solutions, positive pour d'autres. Cela montre que, pour ces dernières au moins, on se trouve bien en présence d'actions mutuelles du type champ moléculaire et non pas seulement d'écarts d'ordre thermodynamique à la loi d'équipartition de l'énergie, les théories quantistes actuelles conduisant à un θ négatif.

Il est assez naturel d'admettre, tant que l'on n'aura pas de raisons sérieuses pour y renoncer, que les écarts à la loi de Curie avec un θ négatif sont dus, eux aussi, à des champs moléculaires. Etant donné que ces derniers ne sont fort probablement pas d'origine magnétique il n'y a aucune raison de supposer qu'ils concourent toujours à l'orientation des axes magnétiques des molécules suivant le champ extérieur. Ils peuvent tout aussi bien tendre à provoquer une orienta-

(1) Divers auteurs désignent la loi $\chi(t - \theta) = C$ sous le nom de loi de Curie ; cela prête à une regrettable confusion ; d'autres l'appellent loi de Curie généralisée Cette loi a été trouvée par Pierre Weiss comme conséquence de l'hypothèse du champ moléculaire ; elle a été vérifiée par lui sur les nombres de Curie pour le nickel. Des mesures de Weiss et Foëx ont démontré la validité de cette loi pour les métaux ferromagnétiques. Il paraît indiqué de la désigner sous le nom de loi de Weiss.

tion suivant n'importe quelle autre direction et par là gêner l'action de ce champ.

Quant aux *solides* paramagnétiques on savait, depuis les recherches de Curie, que pour certains d'entre eux la loi en raison inverse de la température absolue ne constitue « qu'une première et grossière approximation » (1). Depuis lors divers physiciens se sont occupés de la question. Honda et Owen ont étudié les variations des coefficients d'aimantation des corps simples ; Honda et Takagi ont étendu ces recherches à divers sels métalliques ; Kamerlingh Onnes et Perrier, puis Oosterhuis ont fait des mesures de coefficients d'aimantation aux très basses températures. Mais, à l'époque où le présent travail a été entrepris aucun résultat d'ensemble n'avait été obtenu : tandis que certains faits expérimentaux étaient en faveur de la loi de Weiss, d'autres semblaient la contredire de façon absolue. Dernièrement des mesures de Honda et Ishiwara puis les résultats de Kopp sur le platine et le palladium, sont venus apporter des présomptions nouvelles en faveur de cette loi.

Il y avait donc là un important problème à résoudre, de sa solution devait résulter la possibilité de déterminer les moments magnétiques et les champs moléculaires — s'ils existaient — dans les solides paramagnétiques.

Au point de vue théorique la question était infiniment plus complexe que celle des solutions. Il était, en effet, extrêmement probable *a priori* que les champs moléculaires ne suffiraient plus à exprimer toutes les actions mutuelles entre molécules ayant une influence sur les rotations de celles-ci, puisque, dans le cas général, les orientations cristallines n'ont pas même symétrie qu'un champ magnétique.

M. Weiss a posé les bases d'une théorie du paramagnétisme des cristaux qui tient compte des actions cristallines. Elle repose sur deux hypothèses :

(1) P. Curie. Œuvres publiées par la Société française de physique, p. 286.

1° Il existe une certaine énergie potentielle w d'orientation, qui a une valeur bien déterminée pour chaque direction prise par l'axe magnétique de la molécule dans le cristal par rapport au réseau ;

2° L'énergie de rotation des molécules est proportionnelle à la température absolue ; autrement dit les calculs sont conduits en utilisant la théorie cinétique des gaz sous sa forme classique.

Cette théorie des cristaux a été appliquée par son auteur à deux cas particuliers :

1° Le champ moléculaire est négligeable. Le coefficient moyen d'aimantation de la substance suit alors la loi de Curie ;

2° Le champ moléculaire existe mais ne varie pas avec la direction. Le coefficient d'aimantation moyen suit alors la loi $\chi(T - \theta) = C$ (θ positif ou négatif).

Dans les deux cas l'expérience permettrait de déterminer C qui est la constante de Curie que prendrait la substance si elle passait à l'état gazeux. On pourrait donc en déduire le moment magnétique. L'expérience montre effectivement que certains sels solides suivent la loi de Curie dans des intervalles de température assez étendus. Pour un nombre beaucoup plus grand de substances c'est la loi $\chi(T - \theta) = C$ qui intervient. Parmi ces dernières se trouvent, bien entendu, celles que leur symétrie range *a priori* dans le deuxième cas particulier étudié par M. Weiss, c'est-à-dire celles qui cristallisent dans le système cubique.

Mais, ainsi qu'on le verra au chapitre (VI) dans l'exposé des résultats obtenus par les différents auteurs sur les variations des coefficients d'aimantation en fonction de la température, il existe un grand nombre de substances qui n'obéissent pas à la loi de Weiss. Les écarts se produisent surtout à basse température.

Deux voies différentes se présentent pour trouver une interprétation de ces écarts et, par suite, un procédé de calcul

permettant encore de déduire des mesures le moment magnétique moléculaire.

L'une d'elles consiste à abandonner la thermodynamique classique pour introduire la théorie des quanta complétée ou non par l'hypothèse de l'existence d'une énergie de rotation au zéro absolu. Les actions cristallines sont laissées de côté. Les résultats rendent fort bien compte des écarts à la loi de Weiss par augmentation trop lente du coefficient d'aimantation quand la température descend. Mais ils sont impuissants à expliquer les écarts de sens inverse que présentent certains corps et, en particulier, le sulfate ferreux ammoniacal.

La deuxième voie, beaucoup plus terre à terre, consiste simplement à tenir compte de façon systématique des actions cristallines en appliquant la théorie de Weiss au cas général où le champ moléculaire est fonction de la direction. La théorie cinétique classique est conservée.

Les tentatives que j'ai faites en ce sens sont exposées au chapitre (VI) ; elles montrent que, si pour arriver à un résultat complet, il est nécessaire de faire une hypothèse précise sur la manière dont varie la répartition moyenne des axes magnétiques des molécules, dans un cristal, en fonction de la température, on peut cependant, en examinant tour à tour deux possibilités diverses, arriver à des conclusions très nettes sur les formes que prendront les lois de variation thermique du coefficient d'aimantation dans les cristaux.

De plus, cette manière de procéder permet de trouver du même coup la forme de la loi de variation thermique du coefficient d'aimantation *pour chaque direction* du cristal.

Au point de vue expérimental, la question des solides paramagnétiques n'a jamais été abordée de façon simple. C'est toujours le coefficient d'aimantation *moyen* de la substance qui a fait jusqu'ici l'objet de recherches expérimentales, autrement dit les substances étudiées étaient toujours prises à l'état d'isotropie par compensation ; c'étaient soit des métaux, soit des cristaux pulvérisés, composés par conséquent, d'une

infinité de cristaux élémentaires orientés de toutes les manières possibles. Les résultats ainsi obtenus étaient sous la dépendance d'un effet de moyenne, ils se sont souvent montrés d'une fort grande complexité.

Il était, au contraire, assez indiqué de suivre la voie tracée par M. P. Weiss dans ses recherches sur les cristaux ferromagnétiques, c'est-à-dire d'étudier les propriétés d'un cristal unique, orienté par rapport au champ, pour en déduire ensuite une interprétation des phénomènes dans le cas complexe où la substance est à l'état d'isotropie par compensation.

Le chapitre V expose les mesures que j'ai faites, de la sorte, sur la sidérose, la dioptase et le sulfate de manganèse. Il contient aussi les résultats de mesures effectuées sur divers sels solides pulvérisés.

Le chapitre VI montre que tous ces résultats ainsi que ceux des autres travaux déjà publiés sur la question se rangent parfaitement dans le schéma fourni par la théorie des cristaux exposée au même chapitre. Il s'ensuit que la détermination des propriétés magnétiques des solides à diverses températures renseignera non seulement sur le moment magnétique atomique et le champ moléculaire, mais encore, dans une certaine mesure, sur les actions qui maintiennent les molécules orientées dans les cristaux.

Un chapitre spécial est consacré au phénomène des coudes. Les recherches exposées ci-dessous comprennent donc :

1° La mesure précise des valeurs absolues d'un champ magnétique et du coefficient d'aimantation d'une substance choisie comme étalon ;

2° Une étude expérimentale de diverses solutions concentrées faite en vue de la détermination des champs moléculaires à diverses concentrations ;

3° Un ensemble de mesures sur les variations thermiques des coefficients d'aimantation principaux de divers cristaux orientés par rapport au champ magnétique ;

4° Des mesures analogues faites sur des corps isotropes par compensation : métaux ou cristaux pulvérisés ;

5° Une étude théorique du paramagnétisme des cristaux suivie d'une comparaison systématique entre les conclusions de la théorie et les divers résultats expérimentaux publiés jusqu'ici ;

6° Un exposé des données actuellement connues sur le phénomène des coudes.

Je tiens à exprimer ma bien vive reconnaissance à M. Pierre Weiss qui, pendant toute la durée de mes recherches, m'a aidé de ses conseils et de ses encouragements et a mis à ma disposition toutes les ressources de son laboratoire.

CHAPITRE PREMIER

Les mesures absolues. Les appareils

Les diverses opérations effectuées pour obtenir les valeurs absolues des coefficients d'aimantation ont été les suivantes :

Mesure, en valeur absolue, d'un champ magnétique. Dans ce champ, mesure du coefficient d'aimantation d'une solution par la méthode du tube en U.

Comparaison immédiate, par la méthode d'attraction dans un champ non uniforme, du coefficient d'aimantation d'une substance, choisie comme étalon, avec celui de la solution.

La substance étalon est supposée conserver ensuite, indéfiniment le même coefficient d'aimantation (pour une température déterminée) : toutes les mesures de coefficients d'aimantation se font alors par simple comparaison avec le sien.

Les mesures du champ magnétique. — J'ai effectué ces mesures avec A. Piccard, elles ont servi de base à la détermination du coefficient d'aimantation de l'eau ; elles se trouvent décrites dans son travail sur le coefficient d'aimantation de l'eau et de l'oxygène (1). Je me bornerai donc à décrire les mesures de longueurs (arcs des balances, diamètres des bobines et solénoïdes, etc.) que j'ai effectuées seul, et à indiquer rapidement pour le reste, le principe des méthodes et les résultats.

Le champ à déterminer était celui de l'électro-aimant étalon du laboratoire de Zurich, sur lequel on trouvera tous les renseignements voulus dans la publication de Piccard. Ce champ était certainement *défini* dans la région de l'entrefer à moins de un dix millième près.

(1) A. Piccard. *Arch. sc. phys. et nat.*, t. XXXV, p. 209, 1913.

Les deux méthodes utilisées pour la mesure, ont été celle de la balance de Cotton (pesée de l'action exercée par le champ sur un élément de courant, de longueur et d'intensité connues) et celle du galvanomètre balistique (comparaison du flux induit par le champ, dans une bobine d'aire exactement connue avec un flux du même ordre de grandeur fourni par une induction mutuelle calculable en fonction de ses dimensions géométriques).

Ces deux méthodes sont classiques, elles ont été utilisées notamment par Cotton et Weiss [1] dans leurs mesures absolues du phénomène de Zeeman sur la raie bleue du zinc ; par Sève dans sa détermination du coefficient d'aimantation de l'eau [2] par Kamerlingh Onnes et Perrier dans leurs mesures magnétiques sur l'oxygène liquide et solide [3].

L'une d'elles fait intervenir l'intensité du courant au dénominateur de l'équation qui donne le champ (balance de Cotton) ; l'autre la fait intervenir au numérateur. La moyenne géométrique des résultats des deux genres de mesures, se trouve donc être indépendante de l'unité d'intensité du courant. Des mesures de longueur et une simple comparaison de courants suffiraient à la détermination en valeur absolue d'un champ magnétique.

Nous avons cependant mesuré le champ par chacune des deux méthodes en déterminant l'intensité du courant utilisé à l'aide d'un ohm étalon et d'un Weston. La comparaison des deux résultats fournit des renseignements sur la précision obtenue.

Balances de Cotton. — Nous avons utilisé deux balances de Cotton du type de celles qui avaient servi à MM. Cotton et Weiss dans leur mesure du phénomène de Zeeman [4]. Leur arc a simplement été renforcé (dans le but d'éviter des défor-

[1] Weiss et Cotton. *J. de phys.* (4), 6, 1907, p. 429.
[2] P. Sève. *Thèse*, Paris, 1912.
[3] H. Kamerling, Onnes et A. Perrier. *Comm. Leiden*, n° 6, 1910.
[4] Weiss et Cotton. *Loc. cit.*

mations) par l'insertion d'une plaque de verre taillée, entre les branches de l'arc. Les deux arcs de cercle sont solidement ligaturés sur la lame de glace par des cordelettes de soie vernie.

Les dimensions géométriques des arcs ont été mesurées à la machine à diviser ; les mesures ont porté sur les deux faces de l'arc. On pointait successivement les deux bords de chacun des arcs en ayant soin que le déplacement du microscope se fasse bien suivant un rayon. Pour cela on mettait l'arête d'une règle contre le couteau central du fléau, et on vérifiait que le réticule, dans le déplacement du microscope, restait toujours bien pointé sur l'arête de la règle. On faisait d'abord une série de mesures au voisinage de l'élément de courant qui termine l'arc, puis d'autres le long de rayons de plus en plus éloignés de cet élément. A condition de réaliser un éclairement convenable, on obtient une bonne précision dans les pointés à la machine. Les écarts entre les moyennes de quatre mesures d'une même longueur obtenues par deux observateurs différents ne dépassent pas 3 ou 4 millièmes de millimètres.

La vis de la machine à diviser a été soigneusement étudiée et étalonnée en pointant les divisions d'un décimètre étalon en invar contrôlé par le Bureau International des poids et mesures.

Le centrage des arcs sur le couteau central a été contrôlé en utilisant une règle divisée et une loupe ; la même règle sert ensuite à mesurer la distance des deux couteaux de la balance qui est très voisine du rayon moyen de l'arc : son exactitude propre n'intervient donc pas dans les résultats. Les mesures sont faites pour le rayon intérieur et le rayon extérieur de chacun des arcs, elles sont répétées pour chaque face du fléau ; chacune d'elles résulte de plusieurs lectures.

Les résultats des mesures sont les suivants :

Pour les deux balances, la distance de l'un des arcs à l'autre augmente légèrement quand on s'éloigne de leur extrémité inférieure.

Distance moyenne des arcs

	Balance 1	Balance 2	
A l'extrémité inférieure .	2 cm. 0051	Extrémité.	1 cm. 9958
A 17 mm.	2 cm. 0095	14 mm. .	1 cm. 9992
A 24 mm.	2 cm. 0099	31 mm. .	2 cm. 0004

Il a été tenu compte de cette légère variation ce qui est facile quand on connaît la topographie du champ magnétique.

La distance de l'arête du couteau central à la ligne médiane de chacun des arcs reste constante à moins de 1/10e de mm. près, d'un bout à l'autre des arcs. La distance du milieu de l'élément de courant au couteau a pour valeur dans les deux balances :

Balance nº 1	Balance nº 2
24 cm. 97	24 cm. 92

La distance des couteaux a été trouvée égale à ;

Balance nº 1	Balance nº 2
24 cm. 99	25 cm. 01

Pour faire la mesure du champ, la balance a été disposée de telle sorte que le milieu de l'élément de courant le plus bas, fut en coïncidence avec le point de l'entrefer où le champ est maximum, point dont la position avait été repérée par rapport aux pièces polaires.

A cet effet le réglage de haut en bas a été effectué à l'aide d'un cathétomètre; celui d'avant en arrière, avec un fil à plomb et un double décimètre fixé horizontalement au-dessus du champ. Ce dernier dispositif rendait facile du même coup, la détermination de l'inclinaison de l'élément de courant, dans le champ, en permettant de rendre verticale la droite qui joint les extrémités du grand arc du fléau.

Le courant utilisé dans la balance pour les mesures, était choisi de manière à produire entre les bornes d'un dixième d'ohm étalon, une différence de potentiel exactement égale à la force électromotrice du Weston. Son intensité était donc légèrement supérieure à 10 ampères. Ce courant était main-

tenu constant à un cent millième près pendant toute la durée des mesures ; sa valeur était contrôlée à chaque instant en vérifiant à l'aide d'un potentiomètre sensible l'égalité entre les différences de potentiel aux bornes du 1/10e d'ohm traversé par le courant et aux bornes du Weston.

Le 1/10e d'ohm et le Weston avaient été contrôlés par la Reichsanstalt de Charlottenbourg. Nous les avons de plus, comparés à un autre dixième d'Ohm et à un autre Weston, également contrôlés par la Reichsanstalt et avec lesquels ils étaient en bon accord. Le 1/10e d'ohm était plongé dans un bain de pétrole dont la température était surveillée à l'aide d'un thermomètre.

Chaque série de mesures comportait quatre pesées faites avec les quatre combinaisons de sens possibles pour le champ magnétique et le courant de la balance, de manière à éliminer toutes les erreurs dues au para ou diamagnétisme du fléau, à la déformation de l'arc par le champ, etc.

La différence de deux pesées successives donne le double de la force à mesurer ; elle a pour valeur, environ 90 gr. les pesées sont faites au centigramme.

Dans le calcul du champ à partir des pesées, il a été tenu compte de l'action du champ sur l'élément supérieur de la balance, de la poussée hydrostatique de l'air sur les poids en laiton et de la non-uniformité du champ le long de l'élément de courant.

Cette dernière correction qui n'atteint pas 2 o/oo permet de passer du champ moyen le long de l'élément de courant au champ au point où l'on fera les mesures d'ascension. Les résultats sont les suivants :

Balance 1. . .	21.422 gauss
Balance 2. . .	21.430 —

Une nouvelle mesure faite quatre mois plus tard avec la balance 1 a donné :

Balance 1 . . .	21.425

Mesures au balistique. — Une bobine d'aire exactement connue d'après ses dimensions géométriques est brusquement extraite du champ. Elle est en série dans le circuit d'un balistique, avec une induction mutuelle calculable en fonction de ses dimensions et de l'intensité du courant qui traverse son primaire. Les déviations à peu près identiques, fournies par l'extraction de la bobine du champ et par le changement de signe du courant primaire de l'induction mutuelle sont comparées au balistique. On en déduit la valeur du champ. Les déviations du balistique sont d'environ 20 cm. sur une échelle placée à 4 m. : on peut apprécier, en les lisant, le 1/10 de mm. On croise les mesures du champ et celles de l'induction mutuelle. Dans une même série d'expériences les déviations observées pour chacune des mesures, sont d'une constance absolue.

Le courant qui traverse le primaire de l'induction mutuelle est déterminé, comme précédemment, par la condition qu'il donne entre les bornes d'un ohm étalon une différence de potentiel exactement égale à la force électromotrice du Weston. Son intensité est donc voisine de l'ampère. La comparaison des forces électromotrices, faite au potentiomètre, atteint facilement une précision bien supérieure à celle qui est nécessaire dans la mesure du champ.

Il reste donc à faire deux séries de mesures géométriques : celles des dimensions de la bobine de mesures du champ, et celles des diverses longueurs intervenant dans le calcul de l'induction mutuelle.

La bobine qui servait aux mesures du champ, était taillée dans une glace non magnétique. Elle avait environ de 20 mm. de diamètre et 5 mm. d'épaisseur ; 6 encoches étaient ménagées suivant 6 génératrices, situées aux extrémités de 3 diamètres à 120° de manière à permettre de mesurer le diamètre intérieur d'un tour de fil une fois le bobinage effectué. Elle portait 16 tours de fil de cuivre de 0 mm. 22 isolé à l'émail, enroulé sous charge constante et formant une seule couche.

Un trou circulaire était percé suivant son axe. Les dimensions de la bobine ont été mesurées, avant bobinage, à la machine à diviser et au palmer, puis après bobinage, à la machine à diviser. Sur chaque face et à différents niveaux sur la surface latérale on a mesuré la longueur de plusieurs diamètres.

L'une des faces est presque rigoureusement circulaire, la mesure de trois de ses diamètres a donné comme résultats :

20 mm. 971
20 mm. 972
20 mm. 971

L'autre face est légèrement elliptique les diamètres ayant pour valeurs extrêmes :

20 mm. 953 et 20 mm. 962.

Les diamètres trouvés au palmer pour la surface latérale varient de 20 mm. 957 à 20 mm. 974; il y a de petites irrégularités au voisinage des bords. Le diamètre du fil a pour valeur 0 mm. 223, il a été déterminé soit en mesurant à la machine la longueur occupée par 28 tours de fil enroulés côte à côte sur un tube, soit par pointages directs des deux côtés du fil enroulé sur la bobine. La première méthode donne 0 mm. 2226 et la deuxième 0 mm. 2234. Après une correction de l'ordre de 2/10.000 destinée à tenir compte du résultat de l'étalonnage du pas de la vis, le diamètre à faire intervenir dans les calculs a été choisi comme égal à :

21 mm. 189

ce qui correspond à une aire égale à 56 cm^2 417.

Le sélénoïde en marbre utilisé comme induction mutuelle de comparaison a été décrit et étudié avec beaucoup de soin par M. P. Weiss (1).

J'ai repris les mesures géométriques des dimensions du solénoïde et de la bobine induite, par des méthodes voisines

(1) Pierre Weiss. *Archives sc. phys. et nat.*, t. XXIX, p. 184, 1920.

de celles indiquées par M. Weiss. Les mesures de diamètres ont été effectuées sur deux diamètres rectangulaires et dans plusieurs sections distantes les unes des autres de 10 cm. au voisinage des extrémités, de 5 cm. dans la région centrale. Celles du pas ont porté sur 126 spires de la région médiane. Toutes les mesures ont été ramenées au décimètre étalon contrôlé par le bureau international. Les valeurs adoptées pour le diamètre et pour le pas du solénoïde sont respectivement :

98 mm. 101 et 1 mm. 5994.

Elles diffèrent légèrement de celles de M. Weiss.

98 mm. 122 et 1 mm. 5985.

L'écart entre les deux résultats parait s'être introduit dans l'étalonnement de la vis de la machine à diviser et des calibres des palmers. L'incertitude sur le premier groupe de nombre ne dépasse pas 2 ou 3 dix-millièmes.

Le circuit induit de l'induction mutuelle est formé d'une bobine de 1.000 tours de fil, dont le diamètre moyen est 114 mm. 4 ; ce diamètre qui n'intervient que dans les corrections, n'a pas besoin d'être connu avec une grande précision.

La correction des bouts dans le calcul de l'induction mutuelle fournie par le solénoïde, dépasse à peine 7 millièmes. Elle a été calculée par la méthode classique. Nous avons fait six séries de mesures au balistique, la première en mars 1912, les cinq autres en juillet. Les rapports de la déviation due au champ étalon, à celle qui provient de l'induction mutuelle sont les suivants :

	1,00127
	1,00358
	1,00323
	1,00293
	1,00333
	1,00245
Moyenne. . .	1,00280

Ces rapports présentent entre eux des différences assez notables, l'écart extrême atteignant 2,3 o/oo. Les mesures

individuelles dans le courant d'une série sont beaucoup plus concordantes.

Nous avons recherché la cause de ces petites irrégularités sans parvenir à la découvrir. Toutes les lignes électriques reliant le galvanomètre aux diverses bobines étaient isolées avec grand soin sur paraffine, elles avaient été torsadées pour éviter les inductions parasites et trempées dans un bain de paraffine fondue. On les a cependant changées au cours des mesures. Le primaire de l'induction mutuelle était lui aussi isolé avec soin. Tous les contacts ont été vérifiés plusieurs fois. La plaque d'ébonite du potentiomètre a été nettoyée et séchée à diverses reprises pour éliminer toutes traces de conductibilité. Le centrage de la bobine de verre dans le champ a toujours été fait au cathétomètre avec une grande précision ; on avait soin de disposer les joues de la bobine parallèlement aux surfaces frontales des pièces polaires. Etant donné que la distance entre chaque joue et la pièce polaire correspondante était de 0 mm. 5, on pouvait régler ce parallélisme à vue d'œil avec une précision bien suffisante.

Les mesures ont été répétées en changeant dans de fortes proportions la sensibilité du galvanomètre et son amortissement. La rapidité d'extraction de la bobine du champ magnétique a varié, elle aussi, dans de très larges limites, sans que les résultats en soient influencés de façon appréciable.

Ayant ainsi modifié tour à tour toutes les conditions des mesures, nous pensons que les petits écarts entre les résultats des diverses séries, se compensent dans les moyennes. L'incertitude qui en résulte pour la valeur du champ ne doit guère dépasser 1 ou 2 millièmes.

La valeur du champ étalon déduite des mesures au balistique est de :

21.468 gauss [1].

[1] Ce nombre diffère d'environ 1,9 0/00 de celui qui a été trouvé à l'aide de la balance de Cotton (H = 21426).

Un écart de même sens et égal à 1,8 0/00 existait entre les deux mesures de Sève (induction et balance).

Dans des mesures extrêmement soignées, publiées récemment,

Cette valeur ainsi que celles qui ont été données plus haut comme résultats des mesures à la balance, sont celles qui ont été publiées par Piccard. Elles ont été calculées en admettant comme force électromotrice de l'élément normal Weston à solution saturée à 4°, le nombre donné par la Reichsanstalt à l'époque de la construction des éléments qui nous ont servi : 1 v. 01913.

Si l'on adopte au contraire le nombre 1 v. 01910 admis par le congrès de Washington en 1910 et par la Reichsanstalt à partir de 1911, on trouve les résultats suivants :

Balance I 1re série . . .	21.428 gauss	21.432
Balance I 2e série . . .	21.431 —	
Balance II	21.436 —	
Balistique.	21.462 —	21.462

Le nombre adopté définitivement :

$$H = 21.447 \text{ gauss}$$

est vraisemblablement exact à moins de 1/1000e près. Le champ résiduel de l'électro-aimant étalon a été mesuré ; il n'atteint pas 1 o/o du champ principal. Comme les champs interviennent au carré dans les mesures d'ascension il n'est pas nécessaire d'en tenir compte.

Mesure en valeur absolue des coefficients d'aimantation de deux solutions. — Nous avons déterminé les coefficients d'aimantation de deux solutions fortement paramagnétiques en utilisant la méthode d'ascension ; leurs valeurs absolues une

Piccard et Devaud (*Arch. sc. phys. et nat.*, 5e sér., t. II, 1920, p. 455) trouvent encore un écart de même grandeur (1,95 o/oo) et de même sens.

Il est probable que cet écart est dû, en grande partie, à une définition légèrement défectueuse des unités électriques fondamentales

La nouvelle valeur du coefficient d'aimantation de l'eau, trouvée par Piccard et Devaud 0,71992, diffère de moins de 1 o/oo de l'ancienne valeur de Piccard (0.7193), basée sur les mesures de champ rapportées ci dessus Les valeurs absolues déduites de ces mesures de champ en reçoivent un appui important.

fois connues devaient servir de base pour la mesure des coefficients d'aimantation par la méthode d'attraction dans un champ non uniforme.

Ces solutions contenaient l'une 0 gr. 3375 de chlorure de manganèse anhydre par gramme de solution (1) et l'autre environ 0 gr. 1 d'azotate de cobalt par gramme de solution. Leur coefficient d'aimantation a été mesuré à diverses reprises à l'aide du tube de Piccard.

La comparaison des divers résultats obtenus, a montré que le coefficient d'aimantation de la solution de chlorure de manganèse, plus spécialement étudiée à ce point de vue, présente des variations lentes et irrégulières en fonction du temps. Le tableau suivant montre l'ordre de grandeur des variations d'une séance à l'autre, en même temps que la concordance des résultats obtenus au cours d'une même séance. Il se rapporte aux ascensions observées pour la solution de chlorure de manganèse, les corrections nécessaires étant faites pour ramener tous les résultats à la température de 20°. Des mesures spéciales avaient permis de déterminer le coefficient de température à utiliser.

Epoques	Ascensions
4- 3-12 . . .	91 mm. 40
22- 3	91 — 46
	91 — 51
2- 5	92 — 00
	92 — 02
28- 6	91 — 35
	91 — 35
	91 — 38
25- 7	90 — 86
11-10	91 — 20
19-10	91 — 19

Les valeurs extrêmes observées pour l'ascension correspondent respectivement aux coefficients d'aimantation :

$$\chi = 39{,}32.10^{-6} \text{ et } \chi = 38{,}83.10^{-6}$$

(1) Résultat moyen de trois analyses bien concordantes.

et par suite aux nombres de magnétons 29,35 et 29.17.

Ces variations capricieuses du coefficient d'aimantation rendent la solution absolument impropre à l'emploi que je comptais en faire comme substance étalon : elles jettent, de plus, la suspicion sur les autres solutions que l'on serait tenté d'utiliser dans le même but. La solution de sulfate de manganèse ne pouvait servir de substance de comparaison que dans l'intervalle de deux mesures consécutives et rapprochées de son coefficient d'aimantation.

C'est de cette manière que je l'ai utilisée pour déterminer le coefficient d'aimantation du sel que j'avais choisi comme étalon, le pyrophosphate de manganèse.

Ce choix avait été dicté par les considérations suivantes :

Pour la mesure des coefficients d'aimantation de corps très faiblement magnétiques l'eau peut être considérée comme la substance étalon idéale : il est très facile de l'obtenir pure et ses propriétés magnétiques sont parfaitement connues. Mais le coefficient d'aimantation de l'eau est trop faible pour permettre des comparaisons directes et précises avec des substances fortement paramagnétiques. Il est commode d'avoir à sa disposition un corps de comparaison avec un χ de l'ordre de grandeur de ceux qu'on veut déterminer; cela dispense d'avoir à demander une sensibilité extrême à l'appareil de mesure, cela évite aussi d'avoir à comparer directement entre elles des attractions dont l'une peut être plusieurs centaines de fois plus grande que l'autre.

Ce premier desideratum déterminait l'ordre de grandeur du coefficient d'aimantation de la substance à choisir comme étalon ; une valeur d'au moins 50.10^{-6} paraissait devoir convenir.

En second lieu, il y avait avantage à utiliser une substance que l'on put obtenir très pure et dans un état bien défini. Les combinaisons parfaitement définies dans lesquelles on engage un métal lorsqu'on veut le doser par voie gravimétrique paraissaient présenter toutes les garanties voulues à ce point de vue.

J'ai choisi le pyrophosphate de manganèse qui est fortement paramagnétique ($\chi = 101{,}8.10^{-6}$ à 17^0) et qui est l'une des formes sous lesquelles on pèse couramment le manganèse.

Le sel utilisé comme étalon a été préparé avec beaucoup de soin à partir du chlorure pur de Merck, en se conformant rigoureusement aux méthodes indiquées dans le *Traité d'analyse quantitative* de Treadwell. Le sel obtenu, réduit en poudre fine, a été introduit et fortement tassé dans une petite ampoule de verre qui a été ensuite scellée au chalumeau.

Un fort tassage était nécessaire pour empêcher l'orientation des cristaux élémentaires par le champ ; cette précaution paraît d'ailleurs suffire, puisque, en orientant la boule n'importe comment par rapport au champ magnétique, on obtient toujours la même attraction. La boule de verre utilisée était très faiblement paramagnétique ; la correction totale à apporter au résultat pour tenir compte de la boule et de son support, ne dépassait pas 1,5 o/o.

Deux séries de mesures ont été faites pour comparer le coefficient d'aimantation du pyrophosphate à celui de la solution de chlorure de manganèse. On faisait une mesure d'ascension de la solution dans le champ étalon ; aussitôt après deux petites boules étaient remplies de la solution puis comparées à la boule de pyrophosphate à l'aide de l'appareil qui sera décrit plus loin ; on pesait ensuite, par différence la quantité de solution utilisée; elle variait de o gr. 6 à o gr. 8 tandis que la masse de pyrophosphate dans les deux boules utilisées était de o gr. 2876 et o gr. 3473.

Au cours des comparaisons la température était mesurée à l'aide d'un couple thermo-électrique constantan-argent dont l'extrémité était enroulée autour de la boule : avant de faire la mesure il était nécessaire d'attendre que la température de la substance fut bien en équilibre avec celle de l'entrefer. Cette condition était réalisée assez vite pour les solutions,

mais ne l'était qu'au bout d'un temps assez long pour le pyrophosphate, la poudre cristalline qui le constitue étant mauvaise conductrice de la chaleur.

On s'apercevait que l'équilibre était réalisé quand plusieurs mesures successives donnaient bien le même nombre.

Les résultats obtenus pour le coefficient d'aimantation à 17° ont été les suivants :

	Solution	Pyrophosphate
16–10 . . .	$39{,}32.10^{-6}$	$101{,}8.10^{-6}$
19–10 . . .	$39{,}30.10^{-6}$	$102{,}2.10^{-6}$

Ils se rapportent à deux boules différentes de pyrophosphate. La correction due à la susceptibilité de l'air a été négligée ; elle n'atteint pas le millième. La légère différence qui existe entre les deux résultats précédents ne semble pas être entièrement attribuable à des erreurs d'expérience.

Des écarts du même ordre ont été retrouvés plus tard entre diverses portions d'un pyrophosphate de manganèse préparé par M. Zundel.

Le coefficient d'aimantation de ce sel, déterminé à l'aide de mon appareil, a été trouvé égal à :

$102{,}5.10^{-6}$ pour les couches supérieures de la préparation

et à :

$101{,}3.10^{-6}$ pour les couches inférieures.

On peut donc, semble-t-il, attribuer la différence à une impureté qui subsisterait surtout dans les couches inférieures du produit lors de sa calcination.

Cette impureté qui ne paraît pas fausser le résultat des analyses, puisque les chimistes ne s'en sont pas inquiétés, n'ayant signalé aucune précaution à prendre contre elle, présente, au contraire, une certaine importance au point de vue magnétique.

Son action est suffisante pour faire rejeter le pyrophosphate comme substance étalon ayant un coefficient d'aimantation

connu, à moins que l'on ne trouve une méthode simple, permettant de l'obtenir comparable à lui-même.

Pour les mesures que j'avais à faire dans la suite, il me suffisait d'avoir une substance dont le coefficient d'aimantation, déterminé une fois pour toutes, ne varie pas en fonction du temps.

J'ai choisi à cet effet, le sel contenu dans la boule 2

$$(\chi = 102{,}2 . 10^{-6} \text{ à } 17^{0}).$$

Des comparaisons, faites à diverses reprises, entre le pyrophosphate et d'autres sels, m'ont permis de voir que le pyrophosphate de manganèse remplit bien cette condition. De plus, une comparaison directe des coefficients d'aimantation de l'eau pure et du pyrophosphate, faite en décembre 1913, donc plus d'un an après les déterminations en valeur absolue du coefficient d'aimantation de ce sel, m'a donné, en partant de la constante de l'eau déterminée par Piccard :

$$\chi = 102{,}15 \ 10^{-6},$$

c'est-à-dire un résultat concordant à 0,5 o/oo près avec celui des mesures directes.

Chaque fois que le pyrophosphate a été utilisé comme substance de comparaison, sa température a été ramenée, à très peu de chose près, à ce qu'elle était lors de la mesure en valeur absolue, c'est-à-dire au voisinage de 17°. La correction pour la *petite* différence de température résiduelle était faite en utilisant la loi de Curie.

La loi de variation de χ en fonction de la température n'a pas été déterminée. Si l'on avait opéré sur l'ampoule étalon elle-même, on aurait pu craindre de ne pas retrouver l'état magnétique dont on était parti. Les sels de manganèse, d'après un travail de Honda paraissent en effet, pouvoir exister sous deux états magnétiques distincts ; le passage de l'un à l'autre ayant lieu au voisinage de la température ordinaire. Si l'on avait opéré sur un autre sel, rien n'aurait prouvé que l'on avait affaire à la même variété magnétique.

L'appareil de mesure des coefficients d'aimantation

Principe. — Comme dans les recherches faites autrefois en collaboration avec M. Weiss sur les ferromagnétiques à l'état β, j'ai utilisé pour la mesure des coefficients d'aimantation la méthode de l'attraction dans un champ non uniforme. Cette méthode est à la fois très sûre et très pratique lorsqu'il s'agit seulement de comparer les susceptibilités de différentes substances.

Soit ox la direction du champ dans la région occupée par la substance. La force exercée sur celle-ci dans la direction oy perpendiculaire à ox a pour valeur :

$$F = \chi . \rho . \int H \frac{\partial H}{\partial y} dv,$$

ρ est la densité de la substance ; χ son coefficient d'aimantation supposé indépendant du champ, et H le champ magnétique.

Si l'on compare cette force F à l'attraction f_0 exercée sur une masse m_0 de corps étalon placé au même endroit, on en déduira χ par la relation

$$\frac{F}{f_0} = \frac{m\chi}{m_0\chi_0} . \qquad (1)$$

Les mesures de coefficients d'aimantation se réduiront donc à des pesées et à des comparaisons de forces, ceci à condition que la quantité :

$$\frac{\rho}{m} \int H \frac{\partial H}{\partial y} dv,$$

reprenne rigoureusement la même valeur lorsqu'on substitue le corps à étudier à la substance étalon. Cette condition se trouverait entièrement réalisée si les deux substances, ayant même forme et même volume étaient amenées identiquement dans la même région du champ. En pratique, on utilise pour satisfaire à la condition énoncée, la propriété bien connue du maximum de l'attraction. La force F passe par deux valeurs

maxima séparées par une valeur nulle lorsqu'on déplace la substance le long de *oy*. Si l'on ramène toujours les substances à comparer, supposées de même forme et de même volume, à l'un des maxima d'attraction, ce qui est facile en déplaçant l'électro par rapport à la substance, jusqu'à ce que la force soit maxima, on est sûr que la région occupée dans le champ est bien toujours la même. Les attractions variant lentement au voisinage du maximum, on pourra s'affranchir dans une certaine mesure, des conditions de forme et de volume. Ce sera à l'expérience de montrer jusqu'à quel point on peut les faire varier sans que le résultat en soit influencé. De fait, en donnant un profil convenable aux pièces polaires de l'électro, on arrive à se rendre indépendant des conditions de forme et de dimensions dans de très larges limites.

La comparaison des attractions se fait par une méthode de zéro, déjà utilisée par P. Weiss et G. Foëx (1). La substance est fixée a un équipage mobile ayant, comme seul degré de liberté, une translation dans le plan de symétrie de l'électro-aimant perpendiculaire au champ. La position d'équilibre du système est observée au microscope; on établit le champ magnétique, la substance est attirée ; on ramène l'équipage à sa position d'équilibre en produisant sur lui une force égale et opposée à l'attraction. A cet effet, le système mobile porte une bobine parcourue par un courant constant ; au voisinage de celle-ci se trouve une bobine fixe traversée par un courant d'intensité réglable à volonté. L'ensemble des deux bobines constitue un électro-dynamomètre dans lequel la force exercée sur la partie mobile est proportionnelle au produit des deux courants. L'attraction maxima étant exactement compensée, la lecture du courant variable donne la quantité à introduire dans l'équation (1) à la place de F.

Description des diverses parties de l'appareil. Electro-aimant. — L'électro qui m'a servi est d'un type déjà décrit (2) ses noyaux ont 9 cm. de diamètre ; ses bobines sont

(1) *Loc. cit.*

(2) G. Zindel. *Revue électrique*, 20 juin 1909.

refroidies par une circulation d'eau qui maintient les noyaux et par suite l'entrefer à température sensiblement constante. Le courant utilisé pour les mesures était de 15 ampères, il était repéré à 1 ou 2 centièmes d'ampère près, à l'aide d'un ampèremètre de précision. Il a été reconnu que, au voisinage de cette valeur du courant d'excitation, une variation de 1 ampère change l'attraction de 10 o/o de sa valeur.

Les mesures étaient faites alternativement avec les deux sens du champ ; le courant prenait donc toujours successivement les valeurs o, + 15 amp. o, — 15 amp. o. Le champ résiduel étant le même lors des mesures proprement dites et des étalonnements au pyrophosphate, n'entrait pas en considération.

La forme des pièces polaires avait été étudiée en vue d'obtenir, dans un entrefer voisin de 30 mm., autour du maximum d'attraction, une région relativement étendue, dans laquelle les attractions varieraient très peu avec la position et les dimensions de la substance. De la sorte, on évite les erreurs dues à un petit défaut de réglage en position du corps à étudier. Les indications suivantes, trouvées par des mesures directes, montreront jusqu'à quel point ce desideratum s'est trouvé réalisé.

En utilisant une ampoule d'environ 1 cm. de diamètre pleine d'une solution de $MnCl^2$, un déréglage de 5 mm. vers le haut ou le bas augmente l'attraction de moins de 1/2 o/o de sa valeur,

Latéralement un déplacement de 4 mm. la diminue de 1,4 o/o.

L'attraction par unité de masse pour deux boules contenant respectivement o gr. 46 et o gr. 95 d'une même solution de chlorure de manganèse est la même, aux erreurs d'expérience près. L'attraction a été trouvée légèrement plus forte pour la grosse boule, ce qui montre bien que la très petite différence observée provient d'erreurs accidentelles (1). Il en

(1) Voir à ce sujet la thèse de Kopp (Zürich, 1919), p. 62.

résulte que les dimensions de la substance pourront varier sans inconvénients d'une valeur très petite jusqu'à celles d'une sphère d'environ 10 mm. de diamètre.

La forme de la substance ne semble pas non plus avoir grande influence sur les résultats ; l'exemple suivant, choisi parmi beaucoup d'autres, suffit à le prouver.

Trois mesures faites sur le sulfate double de fer et d'ammoniaque (sel de Mohr) à la température de 14°6 ont donné les résultats suivants :

Sel pulvérisé dans une ampoule de verre :

$$m = 0 \text{ gr. } 483 \qquad \chi = 31{,}77.10^{-6}.$$

Cristal unique orienté successivement suivant trois directions rectangulaires :

$$m = 0 \text{ gr. } 446 \qquad \chi \text{ moyen} = 31{,}65.10^{-6},$$

Autre cristal :

$$m = 0 \text{ gr. } 184 \qquad \chi \text{ moyen} = 31{,}70.10^{-6}.$$

Le réglage en position, des substances à étudier était fait au moyen de calibres, avec une précision certainement supérieure au demi-millimètre.

Pour permettre la mise au maximum d'attraction, l'électro-aimant peut prendre un mouvement de translation le long d'une glissière munie de billes ; une vis terminée par une manivelle sert à produire le mouvement. Un tambour circulaire divisé en 100 parties permet de repérer la position de l'électro-aimant.

Le champ magnétique, dans la région occupée par la substance est de 7.000 gauss environ.

Equipage mobile. — Il se compose essentiellement d'un tube en silice fondue, suspendu de manière à pouvoir prendre un mouvement d'oscillation dans le plan de symétrie de l'électro-aimant perpendiculaire au champ. Sur ce tube sont montés :

1° La substance ;

2° L'une des bobines de l'électro-dynamomètre servant à compenser les attractions ;

3° L'un des disques d'un amortisseur à air ;

4° Le couple thermo-électrique servant à la mesure des températures ;

5° Un micromètre destiné au repérage microscopique de la position du tube ;

6° Une petite tige en silice, soudée perpendiculairement au tube et servant à le suspendre. La forme et les dimensions du tube ont été déterminées par la nécessité de porter en bonne place ces différents organes, elles sont données par la figure 1.

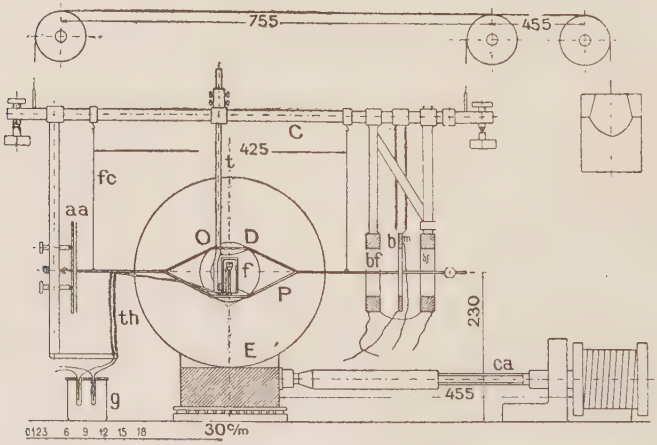

Figure 1.

La substance est montée sur une tige verticale en silice fondue, fixée à frottement dans une douille ménagée à cet effet dans le tube. Elle arrive juste au niveau de l'axe de l'électro. Cette disposition permet d'utiliser un four vertical *f* avec ouverture vers le bas.

Pour les mesures à basse température on adopte la disposition contraire : la substance, fixée par une tige aux contreforts OD qui servent à augmenter la rigidité du tube, plonge dans une étuve à ouverture tournée vers le haut.

Electro-dynamomètre. — La bobine mobile de l'électro-dynamomètre est une spirale plate *bm* qui a été faite en enroulant en une seule couche, contre un disque de mica non magnétique, une spirale de fil de cuivre fin. Sur cette couche de fil, noyée dans de la gomme laque on a collé un second disque de mica. Le disque plat, ainsi obtenu, percé d'une ouverture en son centre, a été mastiquée sur le tube de silice de manière à ce que son plan lui soit bien perpendiculaire. Le courant est amené à cette bobine par deux fils de cuivre très longs et très fins, enroulés en hélice de pas assez grand pour que deux spires voisines ne puissent pas se toucher, et de diamètre assez grand pour que l'action exercée sur le tube soit négligeable. Leur extrémité supérieure est fixée à la charpente qui supporte le tube.

La partie fixe de l'électro-dynamomètre *bf* se compose de deux bobines coaxiales identiques ayant 8 cm. de diamètre intérieur, 11.5 cm. de diamètre extérieur, et 2,5 cm. de long. Elles portent chacune 330 tours de fil de 1,5 mm. isolé à l'émail. Leur distance est de 5 cm. ; la bobine mobile est à égale distance de l'une et de l'autre. Cette disposition a été adoptée dans le but d'obtenir un appareil dans lequel les forces varieraient peu quand la bobine mobile se déplacerait, même de façon notable On devait ainsi éliminer l'influence des petites variations de zéro accidentelles.

Un essai direct a montré qu'un déréglage de 2 mm. dans la position relative des bobines fait varier de moins de 3 o/oo. la constante de cet électro-dynamomètre.

Les déplacements du zéro étaient inférieurs à 1/20^{e} de mm. au cours d'une séance de mesures.

Le courant de la bobine fixée au tube est repéré à l'aide d'un milliampèremètre de précision ; on utilise toujours toute son échelle, ce qui permet d'évaluer encore le 1/1.500^{e} du courant Un jeu de shunts soigneusement étalonnés au début et à la fin des expériences permet de donner à ce courant des valeurs variant dans des rapports connus. Le courant variable

qui passe dans les bobines fixes est réglé par un jeu de rhéostats, permettant de faire varier son intensité de façon continue, jusqu'à obtenir la compensation. Il est mesuré à l'aide d'un ampèremètre disposé à distance suffisante du premier et des rhéostats de réglage, pour n'avoir à craindre aucune influence perturbatrice. Cet ampèremètre a été étalonné avec beaucoup de soin dans toute l'étendue de sa graduation et dans la position même où il servait ; son étalonnage a été vérifiée au cours des mesures ; on l'utilisait avec un jeu de shunts comparés avec précision les uns aux autres de manière à pouvoir faire varier le courant dans des limites très étendues (0,5 à 7 ampères 5). Le courant ne circulait jamais assez longtemps dans les bobines pour produire un échauffement notable.

Amortisseur. — La partie de l'amortisseur à air *aa* solidaire du tube est un disque d'aluminium mince fixé à frottement sur l'une des extrémités du tube.

A petite distance de lui se trouve un disque de laiton lié à la charpente métallique qui supporte tout l'appareil, de telle sorte qu'on puisse, au moyen de trois vis micrométriques et d'un ressort de rappel, le rendre rigoureusement parallèle au plan du disque d'aluminium. Ce dispositif, dû à Piccard, présente une grande efficacité. On peut à volonté régler l'amortissement en écartant plus ou moins les disques. Il est bon d'établir entre ceux-ci une communication métallique permanente pour éviter les actions électrostatiques.

Observation des déplacements. — Le repère que l'on visait au microscope pour déterminer la position d'équilibre de l'équipage mobile, était, suivant le grossissement utilisé, soit un fil d'araignée, soit un micromètre objectif, soit un test objet. Dans tous les cas, il était fixé à l'extrémité du tube opposée à l'amortisseur. Le microscope reposait sur une table solide qui supportait aussi l'électro ; il était situé assez loin de ce dernier pour ne subir aucune action de la part du champ magnétique.

Suspension du tube. — Le tube de silice fondue doit pouvoir prendre un mouvement de translation dans un plan vertical bien déterminé, et ce mouvement-là, seulement. On arrive à ce résultat en le suspendant par deux groupes de fils situés respectivement dans deux plans verticaux perpendiculaires au déplacement du tube et coupant ce dernier au voisinage de ses extrémités. Dans l'un de ces plans les fils fixés par leur extrémité supérieure à la charpente métallique et par l'autre au tube, forment une figure en forme de V, le tube occupe la pointe de ce V (voir fig. 2).

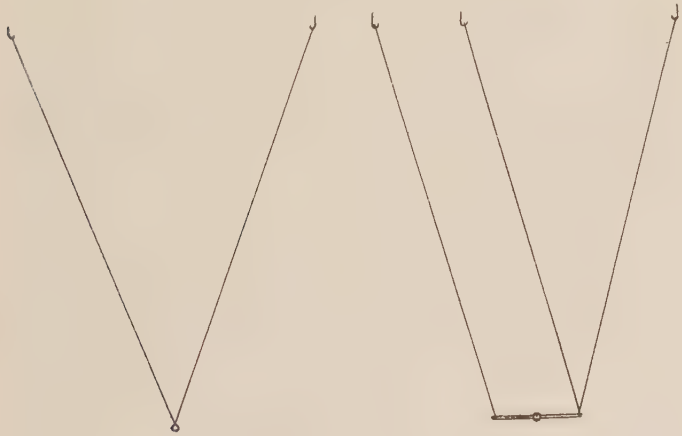

Figure 2.

Vers l'autre extrémité du tube sont disposés trois fils fixés d'une part à la charpente métallique et d'autre part, à une tige de silice fondue soudée en croix sur le tube, comme l'indique la figure 2. Ce mode de suspension permet d'atteindre le but d'une manière remarquable ; le seul mouvement que prenne le tube est une translation perpendiculaire au plan des fils.

Les fils de suspension sont en soie, relativement épais. Ils sont fixés à la charpente par des crochets portés par des

cylindres mobiles de haut en bas, dans des coulisses et pouvant être fixés dans la position choisie, à l'aide d'une vis de pression. Simplement attachés aux crochets, les fils sont noués autour du tube ou de la tige de quartz, et de plus, immobilisés à leur point d'attache par une goutte d'arcanson collée à la partie inférieure du tube.

Un réglage effectué en déplaçant les crochets dans leur monture, permet de rendre le tube horizontal, la tige support de la substance verticale, et de faire coïncider le plan tube-support, avec le plan de symétrie de l'électro.

Charpente support de l'appareil (fig. 1). — Il est commode de pouvoir sortir entièrement l'équipage mobile de l'électro-aimant, soit pour mettre en place la substance ou le couple thermoélectrique, soit pour effectuer le réglage des fils, monter le four, etc. A cet effet l'équipage mobile et tous les organes qui doivent conserver par rapport à lui une position invariable (bobines fixes de l'électro-dynamomètre; plateau fixe de l'amortisseur, four, etc.), sont suspendus à une charpente métallique que l'on peut soulever d'un bloc à l'aide d'un câble passant sur des poulies et portant un contrepoids notablement plus lourd que l'ensemble des appareils. La course est limitée vers le haut par deux butoirs garnis de feutre et disposés assez haut pour que le bas du tube émerge complètement de l'électro; le contrepoids maintient l'appareil dans cette position pendant les réglages.

La charpente très robuste est formée de quatre barres creuses de section rectangulaire, en bronze, assemblées de manière à former un rectangle ayant environ 75 cm. et 20 cm. de côtés. Les sommets du rectangle sont occupés par des écrous donnant passage à des vis micrométriques verticales robustes. Ces quatre vis supportent la charpente lorsque l'appareil est dans sa position de travail, et permettent de la rendre horizontale. Elles reposent par l'intermédiaire de crapaudines sur deux poutres de fer scellées dans un des murs du laboratoire. Il est nécessaire que la charpente, après avoir été soule-

vée pour un réglage, puisse venir reprendre rigoureusement sa position primitive. A cet effet les quatre crapaudines portent des rainures, en forme de coin convenablement orientées, dans lesquelles s'engagent les pointes des vis. La position du rectangle se trouve ainsi déterminée avec une telle précision qu'après avoir élevé tout l'appareil et l'avoir remis en place, on trouve au microscope le même zéro qu'avant l'opération.

Des barres transversales, déplaçables parallèlement au grand côté du rectangle et pouvant être fixées dans la position choisie à l'aide de vis à pression, supportent les diverses parties de l'appareil. Pour chacune de ces parties on a prévu, en outre un réglage en hauteur, et quand c'était nécessaire un réglage parallèle au petit côté du rectangle.

L'ensemble de l'apparail est enfermé dans une boîte en carton facilement démontable qui le protège contre les courants d'air.

Sensibilité de l'appareil. — Soit h la hauteur des points d'attache supérieurs des fils au-dessus du plan horizontal passant par la substance, et soit f l'attraction exercée par le champ magnétique sur celle-ci. Sous l'influence de f le tube se déplace d'une petite longueur S et le plan des fils s'incline d'un petit angle α tel que les forces de pesanteur fassent équilibre à l'attraction f.

On a d'une manière approchée :

$$S = h\alpha \qquad \text{et} \qquad f = M.g.\alpha$$

M désignant la masse du système mobile, par suite :

$$S = f.\frac{h}{M.g}.$$

Dans l'appareil actuel $h = 40$ cm. et M $=$ 100 gr. environ le déplacement du tube produit par une force d'une dyne serait donc de l'ordre de 4μ quantité juste appréciable au microscope avec un grossissement voisin de 100.

La dérivée du champ $\frac{\partial H_y}{\partial x}$ n'ayant pas été déterminée, l'or-

dre de grandeur de f n'est pas connu, mais l'expérience a montré que l'on mesure encore avec suffisamment de précision des coefficients d'aimantation ne dépassant pas 1.10^{-6} (platine) en utilisant 2 gr. de substance.

Pour aller plus loin, il faudrait soit allonger beaucoup les fils de suspension, ce qui augmenterait dans des proportions considérables l'encombrement de l'appareil, soit alléger le tube, ce qui pourrait nuire à sa rigidité, soit diminuer l'entrefer ou modifier sa forme pour augmenter l'attraction. Cette dernière solution pourrait avoir l'inconvénient d'accroître beaucoup l'effet des petits défauts de réglage en position de la substance dans le champ, ou d'exagérer l'influence des différences de volume entre les diverses substances.

C'est pourquoi j'ai préféré utiliser pour l'étude des corps très faiblement paramagnétiques, et en particulier pour celle du platine à haute température un appareil beaucoup plus sensible, dans lequel le mouvement produit par les forces magnétiques est une rotation au lieu d'une translation.

Appareil à torsion. — Je ne décrirai pas avec beaucoup de détails cet appareil qui m'a servi seulement à *comparer* les coefficients d'aimantation relatifs à diverses températures pour le platine et le palladium. Il ressemble à l'appareil classique de Curie avec cette différence que la mesure des déplacements angulaires de l'équipage mobile est remplacée par une méthode de zéro. Comme dans l'appareil à translation un électro-dynamomètre permet de ramener l'équipage mobile à sa position d'équilibre lorsqu'il a été dévié par l'action du champ sur la substance. L'attraction magnétique sur le corps placé dans le champ est proportionnelle au produit des courants qui passent dans les bobines au moment où l'appareil se trouve ramené à sa position d'équilibre. Un miroir permet d'observer les déplacements.

L'électro-aimant diffère sensiblement de celui qui a été utilisé avec l'appareil à translation : son entrefer et ses pièces polaires présentent identiquement la même disposition mais

l'axe de ses bobines est vertical au lieu d'être dans le prolongement des pièces polaires. Cette nouvelle forme d'électro a été adoptée pour des raisons de commodité d'accès à l'entrefer.

La sensibilité est au moins 100 fois plus grande qu'avec l'appareil à translation, mais l'emploi de la rotation présente un grave défaut au point de vue des mesures précises en valeur absolue. C'est la difficulté de mesurer exactement la distance de la substance à l'axe de rotation, distance qui intervient directement dans les résultats.

Dans le cas d'une substance *homogène* de forme géométrique simple, la mesure se ferait sans peine avec une approximation de l'ordre du dixième de mm., c'est-à-dire suffisante si le bras de levier à évaluer est de l'ordre de 15 cm. Mais s'il s'agit d'un solide ou *à fortiori* d'une poudre cristalline tassée dans un récipient et dont les différentes portions peuvent être tassées inégalement, il n'est pas sûr que le centre d'attraction magnétique coïncide avec le centre de figure. On en est alors réduit, pour obtenir un résultat correct, à prendre la moyenne de deux mesures relatives à deux positions de la substance, dont la deuxième est obtenue à partir de la première en faisant tourner le corps de 180° autour d'un axe vertical passant approximativement par son centre de figure. En opérant de la sorte, on obtient de bons résultats à condition de repérer minutieusement la position de la substance pour ne pas la changer en effectuant la rotation.

En utilisant pour mesurer la distance de la substance à l'axe, une lunette montée sur le chariot d'une machine à diviser, j'ai pu faire par ce procédé une bonne comparaison entre les coefficients d'aimantation de l'eau et du pyrophosphate de manganèse. Mais il serait pénible d'utiliser de façon courante une telle méthode : c'est pourquoi j'ai réservé l'appareil à torsion à des *comparaisons* de coefficients d'aimantation à diverses températures ; comparaisons au cours desquelles on ne déplace pas la substance.

Etuves et fours. — J'ai fait des mesures de coefficients d'aimantation dans tout l'intervalle de température compris entre — 190° et + 650°. Les appareils qui m'ont servi à produire la température désirée étaient de construction différente suivant qu'il s'agissait de températures très basses, moyennes ou élevées.

Aux très basses températures l'enceinte à température constante était limitée par un tube cylindrique en cuivre fermé à l'un de ses bouts : l'autre bout librement ouvert était tourné vers le haut. Ce tube reposait par l'intermédiaire d'un collier d'ébonite sur le goulot d'un vase Dewar cylindrique, placé dans l'entrefer. Dans l'intervalle entre le vase et le tube de cuivre on pouvait verser le bain destiné à maintenir la température à la valeur cherchée (air liquide, neige carbonique et acétone, glace et chlorure de calcium, etc.). Le cylindre de cuivre a 6 cm. de long et 12 mm. de diamètre intérieur. On protège partiellement la substance contre le rayonnement en disposant au-dessus d'elle, sur la tige qui la supporte, un petit disque d'argent qui a, dans le tube, juste le jeu voulu pour permettre les mesures.

Pour réaliser des températures voisines de la température ordinaire (— 50° à + 30°) et les maintenir constantes, on utilise un récipient cylindrique, en cuivre, à double paroi, contenu dans une boîte parallélipipédique en laiton et séparé de celle-ci par une épaisse couche de kapock. Dans la double paroi, on fait circuler soit un liquide amené à la température voulue par passage dans un serpentin plongeant dans un vase Dewar rempli d'un mélange réfrigérant, soit de l'eau chaude. Au fond de cette étuve débouche un tube très fin, permettant d'y entretenir une atmosphère d'hydrogène ou d'azote.

Les hautes températures sont obtenues à l'aide de fours de diverses constructions, mais qui sont toujours des fours cylindriques à résistance électrique et à enveloppe extérieure métallique. La carcasse du four est un tube soit en métal, soit en verre ; dans ce dernier cas, un petit tube en cuivre épais fendu

suivant une génératrice occupe une portion de la hauteur du four à l'intérieur du verre, ayant pour rôle d'égaliser la température dans le volume qu'il entoure.

Des fours du même type ont été maintes fois décrits, ils permettent de maintenir la température constante à $1/10^{e}$ de degré près, pendant des heures.

Les différences de température d'un point à un autre à l'intérieur d'un volume de l'ordre du centimètre cube, peuvent y être réduites à 2 ou 3 dixièmes de degré, jusqu'à des températures dépassant 200^{0}.

Mesure des températures. — Dans tout l'intervalle de température de -190^{0} à $+450^{0}$ la température a été mesurée à l'aide d'un couple thermoélectrique fait avec un fil d'argent et un fil de constantan de 0 mm. 3 de diamètre soudés à l'une de leurs extrémités. La soudure se trouvait disposée en contact avec la substance et de telle sorte que 10 mm. au moins de longueur de fils à partir de la soudure, se trouvent dans la portion du four, où la température est égale à celle de la substance.

Chaque fil était isolé dans un tube de quartz. Les extrémités libres réunies aux fils de cuivre du circuit extérieur plongeaint dans de l'huile de paraffine maintenue à 0^{0} par de la glace fondante. Les fils étaient assez longs pour pouvoir être enroulés en hélice dans leur passage de l'équipage mobile au support. Leur action sur l'équipage mobile se trouvait de la sorte réduite au minimum.

Les différences de potentiel entre les deux extrémités à 0^{0} étaient mesurées à l'aide d'un potentiomètre de précision soigneusement étalonné par comparaison avec un autre potentiomètre dont les corrections étaient connues. L'élément de comparaison pour les forces électromotrices était un Weston.

Le couple thermoélectrique a été étalonné de la façon suivante : pour les températures inférieures à zéro, le couple a été comparé à un thermomètre à pentane étalonné par la Reichsanstalt et un dont le zéro avait été contrôlé. Pour la com-

paraison l'extrémité du couple était enroulée autour du réservoir du thermomètre. L'ensemble des deux instruments contenu dans un tube à paroi mince était plongé dans divers mélanges réfrigérants. Au moment des observations toute la colonne thermométrique était immergée dans le mélange. De plus on a relevé le point de sublimation de la neige carbonique (-79^0) et le point de fusion du mercure ($-38^0 8$). Les points ainsi déterminés se sont bien placés sur la courbe d'étalonnement obtenue au thermomètre.

Pour les températures moyennes, jusqu'à 150^0, le couple a été comparé à une série de 3 thermomètres à mercure au centième de degré, contrôlés par la Reichsanstalt et dont on a redéterminé le zéro tout de suite après les mesures.

Le couple était encore enroulé autour du réservoir thermométrique et l'ensemble plongeait dans un bain d'huile convenablement agité. Des thermomètres auxiliaires permettaient de constater l'uniformité de la température tout le long de la colonne thermométrique.

Dans cette région on a relevé comme contrôle la température d'ébullition de l'eau. Le résultat s'est montré en bon accord avec ceux des comparaisons thermométriques.

Aux températures supérieures à 150^0 l'étalonnement a été effectué au moyen des points fixes suivants :

fusion de l'étain . .	$231^0 95$
fusion du cadmium.	$320^0 9$
fusion du zinc . .	$419^0 3$

Les métaux utilisés étaient les métaux « purs » de Merck. Ils étaient fondus au four Perrault dans des creusets en terre, les fils du couple, enfermés dans deux tubes de verre coaxiaux, plongeaient de plusieurs centimètres dans le métal ; les tubes se prolongeaient jusqu'au dehors du four, de manière à soustraire les fils à toute contamination par les vapeurs métalliques. L'étalonnement du couple, fait une première fois en juin 1912, a été contrôlé en janvier 1914 ; les deux étalonnements coïncidaient à quelques microvolts près

(au voisinage de la température ordinaire 1 microvolt représente environ 1/40° de degré).

Marche d'une série de mesures. — On commence par étalonner l'appareil, dans ce but on monte la substance étalon sur son support et on effectue les différents réglages indiqués plus haut pour l'amener dans une position bien déterminée par rapport au champ. On installe l'étuve par-dessus la substance de manière à maintenir une température voisine de 17° pendant un temps suffisant pour que le pyrophosphate soit sûrement tout entier à cette température-là. On excite alors l'électro-aimant, on compense l'attraction produite pour ramener l'équipage mobile à sa position d'équilibre, puis on déplace l'électro pour rechercher le maximum d'attraction. Dans le cas des substances fortement magnétiques, et en particulier du pyrophosphate, on trouve le maximum avec une précision suffisante, en déplaçant l'électro d'une façon continue et en observant les déplacements correspondants de l'équipage mobile. Dans le cas des substances très faiblement magnétiques il est nécessaire de tracer une courbe des attractions (ou plus exactement des intensités de courant qui les mesurent) en fonction des positions de l'électro lues sur le tambour circulaire disposé à cet effet autour de la tige de transmission du mouvement. La courbe obtenue présente un maximum très accentué; on amène l'électro dans la position correspondant à ce maximum, on mesure l'attraction. On détermine ensuite dans tout l'intervalle de température où l'on se propose de faire des mesures, l'action magnétique du champ sur l'ensemble formé par le support de la substance et l'équipage mobile. On peut ainsi construire une courbe qui permettra de faire la correction d'action magnétique du support à n'importe quelle température. Ceci fait, on installe la substance à étudier dans la position même qu'occupait le pyrophosphate; on monte le four, on cherche à nouveau le maximum puis on fait les mesures aux diverses températures en ayant soin avant cha-

que mesure, d'attendre un temps suffisant pour que la substance ait bien réellement pris la température indiquée par le couple.

A chaque température on fait deux groupes de quatre mesures du courant de compensation avec les signes suivants du champ magnétique et des courants de l'électrodynamomètre.

Champ	Courant réglable	Courant constant
+	+	+
+	−	−
−	−	−
−	+	+

Le renversement du sens des courants dans l'électrodynnamomètre a pour but d'éliminer la très petite action (1) que le champ magnétique exerce sur la bobine fixée à l'équipage mobile. La moyenne des courants réglables correspondant à deux courants constants de sens contraire, est corrigée de cette action. La constance des nombres trouvés pour la force montre que l'équilibre de température est atteint.

Corrections. — Une seule correction intervient dans la mesure des températures; c'est celle qui est destinée à tenir compte des irrégularités de graduation du potentiomètre elle a été déterminée une fois pour toutes, dans toute l'étendue de la graduation. Sa valeur maxima n'atteint pas 20 microvolts (ce qui représente moins de 1/2 degré au voisinage de la température ordinaire).

I. — En ce qui concerne les mesures de coefficients d'aimantation il y a une première correction à faire sur le courant de compensation pour tenir compte des erreurs de graduation de l'ampèremètre. Cette correction ne dépasse pas 2 dixièmes de divisions de l'instrument, c'est-à-dire qu'elle reste presque toujours inférieure à un demi pour cent du courant à mesurer. Elle a été déterminée avec une précision suffisante par l'étalonnage de l'ampèremètre à l'aide d'une résistance étalon,

(1) Elle n'atteint pas un demi pour cent de la force à mesurer.

dans laquelle on faisait passer un courant réglable, et d'un potentiomètre.

II. — Il fallait en second lieu déduire du courant de compensation le courant correspondant à l'attraction magnétique du support, courant déterminé par des observations directes, ainsi qu'il a été dit plus haut.

Dans le cas des corps faiblement magnétiques (platine) l'attraction magnétique exercée sur le support peut dépasser le dixième de l'action sur la substance. Dans ces cas-là, il y a donc lieu de mesurer avec autant de soins l'action sur le support que l'action magnétique totale exercée sur l'ensemble du support et de la substance.

III. *Action de l'air.* — La substance étant, en général, plongée dans l'air (aux très basses températures elles se trouvaient dans un courant d'azote sec) on mesure en réalité la différence des attractions magnétiques sur la substance et sur un égal volume d'air. Il faut donc augmenter les résultats d'une quantité correspondant à l'attraction du petit volume d'air égal à celui de la substance.

Dans le cas du pyrophosphate de manganèse (substance étalon) la correction qui en résulte est de l'ordre du dix-millième, c'est-à-dire tout à fait négligeable. Pour une autre substance, si l'on désigne par d sa densité, par $\chi_{app.}$ son coefficient d'aimantation brut, déterminé en faisant le rapport des attractions de la substance et du pyrophosphate, et par $\varkappa_a$ la susceptibilité de l'air à la température de l'expérience, on calculera le coefficient d'aimantation exact, par la relation :

$$\chi = \chi_{app} + \frac{\varkappa_a}{d}$$

La valeur que j'ai adoptée pour $\varkappa_a$ à 20° et sous la pression de 760 mm. est celle de Piccard (1).

$$\varkappa_a = 0{,}029 . 10^{-6}$$

(1) Piccard, *loc. cit.*, p. 480.

Elle varie en raison inverse du carré de la température absolue. Dans le cas des solides, la correction est souvent négligeable : elle dépasse à peine le millième pour le platine à température ordinaire.

Pour les solutions étudiées plus loin ; elle est de l'ordre de 2 à 3 millièmes à température ordinaire, elle ne paraît donc pas entraîner une grande incertitude sur les résultats.

Précision des mesures. — On peut s'en faire une idée en comparant les résultats de plusieurs mesures, entièrement distinctes, d'une même quantité.

En voici quelques-uns à titre d'exemple :

Valeurs de l'attraction sur l'ampoule étalon de pyrophosphate de manganèse, obtenues dans quatre séances différentes, assez rapprochées pour que l'on puisse compter sur l'invariabilité absolue de la constante de l'appareil.

21 octobre. .	I = 196,8	à 16°0
5 novembre.	196,8	
11 novembre.	196,8	
23 novembre.	197,1	

Chaque mesure est parfaitement distincte des autres, car pour chacune d'elles, le pyrophosphate qui avait été retiré de l'appareil, a été monté à nouveau sur l'équipage mobile.

Résultats de deux comparaisons des coefficients d'aimantation du pyrophosphate de manganèse et du sulfate double de manganèse et d'ammoniaque à 16°.

Le 9 octobre 1912.	2,007
Le 22 janvier 1913.	2,005

Il semble donc bien qu'à température ordinaire, et avec des substances dont le coefficient d'aimantation dépasse 50.10^{-6} les réglages en position de la substance, les mesures proprement dites et la correction de support, n'introduisent pas d'erreurs supérieures au millième.

Pour les substances faiblement magnétiquee, la mise en place sur le support, se fait toujours avec la même précision, mais la mise au maximum devient plus difficile; la correction

de support prend plus d'importance, et les mesures sont moins bonnes. L'élévation de la température augmente encore toutes les causes d'incertitude en rendant le zéro moins fixe. Dans ces conditions la précision de chaque mesure ne dépasse guère *un demi pour cent.*

Les températures sont évaluées au dixième de degré près : étant données les grandes précautions qui ont été prises pour uniformiser la température dans tout le volume occupé par la substance, pour protéger la soudure du couple contre le refroidissement par conduction ou rayonnement; étant donné que cette soudure est en contact immédiat avec l'enveloppe qui contient la substance ; étant données les garanties fournies au cours de l'étalonnement du couple par les concordances entre les résultats de deux méthodes distinctes (comparaison avec un thermomètre et relevé de points de fusion) on peut estimer que l'erreur commise sur la température ne dépasse pas *un demi-degré* tout au moins jusque vers 200 degrés.

CHAPITRE II

Les solutions

L'existence des phénomènes de cristallisation, et en particulier l'apparition des germes cristallins montre que dans une solution saturée, les molécules de la substance dissoute agissent les unes sur les autres La solution n'est plus assimilable à un gaz parfait. Bien qu'on ne puisse établir, *a priori*, aucune espèce de comparaison entre les actions cristallines et les champs moléculaires, il est naturel de se demander si au point de vue des actions magnétiques, les solutions concentrées cesseraient aussi de se comporter comme un gaz parfait. Les molécules du corps dissous étant trop rapprochées pour s'ignorer les unes les autres, il n'y a rien d'absurde à supposer que des actions mutuelles du type « champ moléculaire » commencent à se manifester.

Si c'est bien le cas, s'il y a des champs moléculaires, les solutions concentrées ne doivent plus suivre la loi de Curie, mais bien la loi de Weiss.

Si l'étude des solutions avait dû se borner à montrer qu'il y a passage de la loi de Curie à la loi de Weiss quand la concentration devient très grande, elle n'aurait présenté qu'un intérêt secondaire. Mais on pouvait espérer que, dans l'hypothèse où les solutions concentrées obéiraient à la loi de Weiss, leur étude montrerait comment varie le point de Curie en fonction de la concentration. Il en serait résulté un moyen de choisir entre les deux théories qui permettent d'interpréter la loi de Weiss avec θ négatif : celle des champs moléculaires et celle des quanta. Enfin on pouvait espérer que dans le cas où

l'expérience déciderait en faveur de l'hypothèse des champs moléculaires, l'étude des solutions fournirait des données sur les actions à distance entre molécules.

Ces diverses raisons m'ont poussé à entreprendre une série de mesures sur les solutions concentrées.

Les premières expériences ont eu lieu en février 1913 (1) : vers la même époque et dans le même but, Kamerlingh Onnes et Perrier (2) entreprenaient leur beau travail sur les mélanges d'oxygène et d'azote liquides. Ils arrivaient à la conclusion que θ augmente avec la concentration en oxygène à peu près proportionnellement à la densité de l'oxygène dans le mélange. L'hypothèse qui paraît le mieux s'accorder avec ce résultat est celle de l'existence de champs moléculaires.

Dans les mélanges d'oxygène et d'azote liquides, le champ moléculaire est toujours négatif ; il existe au contraire des solutions dans lesquelles il est positif. Leur étude complète donc celle des mélanges d'oxygène et d'azote liquides.

Choix du sel dissous. — Les qualités qui semblent désigner *a priori* un sel pour cette étude sont : un fort champ moléculaire à l'état solide et une grande solubilité. Je me suis adressé d'abord au sulfate ferreux ammoniacal (sel de Mohr) qui malgré ses sept molécules d'eau de cristallisation possède un champ moléculaire positif assez élevé $\theta = 20^0$ environ. Avec ce sel on peut obtenir des solutions, sans augmenter beaucoup la dilution que présentaient les atomes magnétiques dans le solide.

La première série de mesures effectuées sur une solution de ce sel (0 gr. 029 de fer par gramme de solution) a bien confirmé les prévisions, en ce qui concerne la substitution de la loi de Weiss à la loi de Curie, mais contre toute attente, le point θ était négatif ($\theta = -18^0$). Tandis que le sel solide possède 26 magnétons (voir p. 89), le sel dissous en avait 27.

(1) G. Foex. *Arch. sc. phys. et nat.*, t XXXV, p. 409, 1913.
(2) Kamerlingh Onnes et Perrier. Comm. Leiden, n° 139, p. 37.

Deux autres solutions de sulfate ferreux ammoniacal, plus concentrées que la première, m'ont donné des points de Curie négatifs et faibles (— 3° et — 8°) avec un nombre de magnétons voisin de 26,5.

Devant la complexité de ces résultats, j'ai abandonné provisoirement le sel de Mohr pour essayer d'autres sels.

Le sulfate et le chlorure ferreux et l'azotate de cobalt m'ayant donné des résultats tout aussi complexes avec des θ moins élevés, je suis revenu au sulfate ferreux ammoniacal dont j'ai étudié huit nouvelles solutions.

Mesures sur les solutions. — L'étude expérimentale précise des solutions fait appel à une technique spéciale en ce qui concerne la préparation des solutions, le remplissage des ampoules servant aux mesures, et même certains détails d'exécution des mesures.

Avant d'exposer les résultats obtenus il me paraît utile de donner quelques indications sur les points les plus importants de cette technique pour que l'on puisse se faire une idée de la précision des mesures.

Préparation des solutions — Les solutions de chlorure et de sulfate ferreux, d'azotate de cobalt étaient obtenues avec un pourcentage voisin de celui que l'on désirait, par pesée du sel et de l'eau, on admettait que la composition du sel répondait bien à sa formule chimique. La composition exacte de la solution était ensuite déterminée par un dosage. Le sulfate et le chlorure ferreux ont été dosés au permanganate [1]: l'azotate de cobalt par pesée du cobalt à l'état de sulfate.

Pour le sel de Mohr le titre de la solution était déterminé par synthèse. On commençait par pulvériser le sel, on le débarrassait de l'eau d'interposition par un séjour suffisant dans un exsiccateur à potasse. On pesait avec précision une quantité de sel de l'ordre de 10 gr. et on lui ajoutait un volume d'eau mesuré approximativement de manière à avoir la composition cherchée et on pesait l'eau par différence.

(1) Treadwell. *Analyse quantitative*, p. 503.

J'ai utilisé le sel de Merck (pour l'analyse) après m'être assuré qu'il n'était pas oxydé (par le sulfocyanure en milieu acide).

Il était nécessaire en préparant les solutions de sels ferreux, de prendre des précautions minutieuses contre l'oxydation. Le sel solide pulvérisé était avant dissolution maintenu longtemps dans un courant de gaz carbonique sec et agité, de manière à éliminer l'air qui aurait pu rester adhérent aux fragments de cristaux. L'eau utilisée était distillée, fraîchement bouillie et refroidie sous une atmosphère de gaz carbonique. Tout de suite après le mélange de l'eau et du sel, on faisait passer un courant de gaz carbonique sur la solution pour chasser l'air qui aurait pu s'introduire.

En particulier pour préparer des solutions de sel de Mohr, de constitution connue en évitant toute trace d'oxydation, le dispositif adopté était le suivant.

Un vase conique à fond plat, en verre dur portait un bouchon de caoutchouc percé de trois trous. Dans l'un des trous passait un tube muni d'un robinet par où entrait le gaz carbonique, dans le second un tube à robinet pour la sortie du gaz, et dans le troisième un tube terminé vers le fond du vase par une partie capillaire recourbée en *u*. La branche libre de l'*u* remontait un peu au-dessus du liquide et supportait la petite boule destinée à recevoir une portion de la solution pour les mesures. Le tube capillaire pénétrait jusqu'au fond de la petite boule dont l'ouverture tournée vers le bas, plongeait de quelques millimètres dans le liquide. Le tube terminé par la partie capillaire était relié à la source de gaz carbonique de manière que l'on put remplir la petite boule de ce gaz.

On pesait le récipient plein de gaz carbonique, on introduisait une masse notable de sel, on rebouchait en ayant soin d'enfoncer le bouchon jusqu'au même point que précédemment (un anneau tracé sur le col permettait d'y arriver exactement). Après une circulation suffisante du courant

gazeux, on fermait les robinets et on pesait à nouveau. On introduisait l'eau à l'aide d'une pipette dont l'extrémité était introduite jusqu'au fond du vase (pour que le courant d'eau n'entraîne pas d'air). On renouvelait l'atmosphère de gaz carbonique et on pesait à nouveau, ce qui donnait, par différence, la masse de l'eau.

Pour le calcul des masses, on tenait compte naturellement des volumes de gaz carbonique remplacés dans le récipient par le sel ou par l'eau.

Si la quantité de sel était trop forte pour se dissoudre entièrement à froid, on chauffait le récipient tout entier au bain-marie, tous robinets fermés, jusqu'à dissolution complète du sel. On refroidissait alors la solution en trempant le fond du récipient dans de l'eau froide. Il fallait éviter le refroidissement des parois latérales qui aurait donné lieu à des condensations de vapeur d'eau loin des parties baignées par la solution.

La solution refroidie en vase clos restait à l'état de sursaturation jusqu'à la température ordinaire. On agitait avec précaution pour rendre la solution parfaitement homogène et on procédait au remplissage de la petite boule.

Remplissage et fermeture des ampoules de mesure. — Le caoutchouc reliant l'appareil producteur de gaz carbonique au tube capillaire était séparé de cet appareil ; on s'en servait pour aspirer lentement le gaz contenu dans la boule. La boule dont l'ouverture trempait dans la solution se remplissait de liquide à mesure qu'on la vidait de gaz. On poussait le remplissage jusqu'à ne laisser plus qu'une bulle de gaz carbonique de quelques millimètres cubes. La présence de cette bulle gazeuse est nécessaire pour permettre la dilatation du liquide une fois la boule scellée, quand on la chauffera dans l'appareil de mesures.

La boule remplie, on enlève le bouchon qui entraîne avec lui le tube capillaire et la boule ; on retire la boule de sur le tube en ayant soin de ne pas tenir son ouverture en haut, ce

qui permettrait à la bulle de gaz carbonique de venir en communication avec l'air extérieur.

Il ne reste plus qu'à sceller au chalumeau le petit tube capillaire qui sert de col à la boule. Cette opération ne va pas sans des précautions assez grandes. On peut craindre que s'il reste la moindre trace de solution sur la partie du col soumise à la chaleur le fer qu'elle contient passe à l'état d'oxyde magnétique. Les mesures magnétiques en seraient fortement altérées. Il faut donc nettoyer avec un très grand soin l'intérieur et l'extérieur du col, avant de fermer à la flamme.

On peut nettoyer de façon suffisante avec du papier Joseph. Le col de l'ampoule est maintenu horizontal; à l'aide d'un tortillon de papier assez fin pour pénétrer dans le col, on enlève la solution qui s'y trouve. On essuie avec d'autres tortillons secs; on lave avec du papier Joseph légèrement humecté à l'eau distillée et on essuie à nouveau. On recommence l'opération deux ou trois fois, à l'intérieur et à l'extérieur. Si l'opération a été bien faite la région du col soumise à la flamme doit rester parfaitement transparente. Lorsqu'il reste un peu de sel au moment de la fermeture le verre noircit aux endroits fortement chauffés. Pour éviter de chauffer la solution au moment où l'on scelle l'ampoule (ce qui produirait une perte d'eau par évaporation) il est bon de disposer un écran entre celle-ci et la flamme. L'écran était une plaque de clinquant percée d'un trou juste suffisant pour le passage du col. Sur le clinquant, pas trop près du trou étaient disposées deux couches de papier-filtre mouillé et enfin une feuille de mica percée d'une ouverture correspondant à celle du clinquant. La plaque de mica seule était chauffée par la flamme.

La boule était pesée à nouveau après sa fermeture; on avait par différence la masse de la solution enfermée. La correction de poussée était faite comme si la solution occupait un volume d'air égal au sien. Le fait qu'il y a dans la boule

après la fermeture une bulle de *gaz carbonique* n'introduit qu'une erreur insignifiante.

Mesures. — Il s'agit de déterminer le point d'intersection de la droite de Weiss avec l'axe des températures. Cela nécessite une extrapolation très importante depuis la région explorée jusqu'au voisinage du zéro absolu.

L'intervalle de température dans lequel on peut faire des mesures est assez restreint ; il s'étend de la température ordinaire jusque vers 130°, au delà l'ampoule risquerait d'éclater en détruisant l'appareil. Il est vraisemblable que les solutions resteraient à l'état de sursaturation jusque bien au-dessous de la température ordinaire ; mais pour refroidir il faudrait remplacer le four par une étuve à basses températures ; les réglages devraient être refaits et malgré l'augmentation sensible de l'intervalle exploré le gain de précision serait sans doute très médiocre. Les mesures s'étendent sur 100° environ, l'extrapolation porte sur 280°.

Il est donc nécessaire de faire des mesures très précises dans la région accessible pour déterminer avec quelque sûreté la position du point θ.

Les solutions étant assez fortement magnétiques on peut mesurer leur coefficient d'aimantation avec une approximation suffisante, sans modifier le dispositif habituel. Par contre, il est nécessaire de prendre des précautions spéciales pour la mesure des températures. Le couple argent constantan monté sur l'appareil donne environ 40 microvolts par degré ; le potentiomètre que j'avais à ma disposition permet d'apprécier le microvolt. Le couple a été étalonné avec toutes les précautions d'usage, par comparaison avec un thermomètre donnant le centième de degré. On peut donc compter au moins sur le vingtième de degré dans les mesures de température. Mais encore faut-il être sûr que ce que l'on mesure est bien la température de la solution. Celle-ci se trouvant enfermée dans une boule de verre, on est obligé de mettre la soudure du couple au contact de la paroi. Pour éviter autant

que possible les différences de température qui pourraient se produire entre le liquide et la soudure, j'ai enfermé la boule de solution dans une petite boîte cylindrique en argent fixée sur l'équipage mobile. Les fils du couple pénètrent dans la boîte par deux ouvertures pratiquées dans sa paroi inférieure. Ils sont isolés par des tubes de quartz qui les recouvrent jusqu'à quelques millimètres de leur extrémité. A l'intérieur de la boîte, ils sont enroulés autour de la boule sur une longueur suffisante pour éviter le refroidissement de la soudure par conductibilité. La boîte étant entièrement close (à l'exception des petits trous de sortie du couple) on peut être à peu près certain qu'au bout d'un temps suffisant les objets qu'elle contient — solution et soudure du couple — sont à la même température. On maintenait la température constante pendant au moins une demi-heure, avant de faire la mesure magnétique.

Calculs. — Les coefficients d'aimantation subissent une correction pour le diamagnétisme de l'eau et pour celui du sel. Les nombres admis sont $\chi = -0{,}720.10^{-6}$ pour l'eau et les nombres de Pascal [1] ramenés à cette valeur de l'eau pour les autres substances. Il n'a pas été tenu compte du diamagnétisme du métal magnétique. La correction totale de diamagnétisme est de l'ordre de 10 o/o.

Pour comparer entre elles les solutions de divers sels d'un même métal, il est commode de ramener les coefficients d'aimantation à l'unité de masse du métal. C'est ce qui a été fait pour les différents sels ferreux.

La représentation des inverses donne une première valeur assez approchée du point de Curie, soit θ_1 cette valeur. On ne peut pas s'en contenter parce qu'il y a toujours une certaine part d'arbitraire dans le tracé de la droite, se traduisant par une incertitude de 2 ou 3 degrés sur θ.

Pour déterminer le point de Curie de façon tout à fait

(1) Cf. Pierre Weiss. *J. de phys.*, 5e s., t. I, p. 973, 1911.

objective, j'ai cherché pour chaque solution la valeur de θ qui rend minimum l'écart moyen des résultats expérimentaux avec la loi de Weiss. On le trouve sans trop de peine en procédant de la façon suivante. On admet la valeur θ_1 trouvée graphiquement ; on forme les divers produits $\chi(t - \theta_1)$. On calcule la somme des valeurs absolues des différences de ces produits avec leur moyenne. On répète le même calcul à partir de deux ou trois valeurs entières de θ voisines de θ_1. La courbe représentant l'écart moyen en fonction de θ possède en général un minimum assez accentué. C'est l'abscisse de ce minimum que l'on conserve comme valeur définitive de θ. En procédant de cette manière il est bien rare que l'incertitude atteigne un degré. En tout cas il ne subsiste plus aucun arbitraire.

Résultats. Azotate de cobalt. — Deux solutions ont été étudiées :

γ = Concentration en gramme de métal par gramme de solution	θ	p [1]
0,0763	— 2°	25,03
0,1388	— 3°	25,01
	— 17°	25,54

Le chlorure de nickel qui à l'état anhydre a un point θ positif élevé $\theta = 78^0$ [2] suit rigoureusement la loi de Curie en solution aussi concentrée que possible.

$\gamma = 0{,}20 \qquad \theta = 0 \qquad p = 16{,}0$

Chlorure ferreux

γ	θ	p
0,1478	— 11	27,04
	+ 2	26,54
0,1613	+ 1	27,02
0,1834	— 4	26,94

Le fer à 27 magnétons paraît avoir un champ moléculaire

[1] p désigne le nombre de magnétons.
[2] Théodoridès. *Thèse*, Zürich, 1920, C. R. t. 171, p. 948.

négatif très faible et augmentant peut-être avec la dilution dans les limites de concentration étudiées. Ce résultat est peu sûr, les mesures sur $FeCl^2$ n'ayant pas été très précises.

Sulfate ferreux ammoniacal

Nos d'ordre	χ	Corps étranger	θ	p
1	0,05807	Hydrate ferrique	+ 5°	26,56
2	0,05823	Néant	— 11°	27,05
3	0,03939	—	+ 13° + 4°	29,01 26,53
4	0,04048	SO^4H^2	— 1°	26,49
5	0,03150	—	0	26,51
6	0,03982	$Fe^2(SO^4)^3$	+ 13° — 28°	26,03 27,47
7	0,03922	$MnSO^4$	+ 1° — 57°	26,51 28,52
8	0,03916	$ZnSO^4$	+ 2° — 46°	26,53 28,5

Plusieurs résultats importants ressortent du tableau précédent :

1° Le sel en question peut prendre plusieurs états magnétiques différents; chacun de ces états magnétiques est caractérisé par un certain champ moléculaire et un certain nombre de magnétons. A mesure que le nombre de magnétons augmente, la valeur algébrique de θ diminue;

2° La variété magnétique à 26,5 magnétons a un champ moléculaire sensiblement nul. C'est cette variété que l'on rencontre toujours à température ordinaire, en solution étendue. Elle paraît correspondre à un état d'équilibre stable de la molécule dissoute ;

3° La variété à 26 magnétons possède un champ moléculaire positif, c'est celle que l'on rencontre dans le sel solide avec $\theta = 20°$. Celles qui possèdent respectivement 27, 27,5 et 28,5 magnétons ont des champs moléculaires négatifs d'autant plus grands en valeur absolue que p est plus élevé.

Il est permis de se demander si la variété à 26,5 magné-

tons ne résulterait pas de l'association des variétés à 26 et à 27 en proportions telles que θ reste nul. Cette première série d'expériences n'a pas permis de fixer les conditions exactes de production de chacune des variétés du sel. Faut-il attribuer un rôle aux impuretés ajoutées à la solution ? et en particulier au gaz carbonique dissous qui existe dans toutes les solutions? Il est remarquable, en tout cas, que les deux solutions 4 et 5 qui contiennent comme impureté un excès d'acide sulfurique, se trouvent dans le même état que les solutions

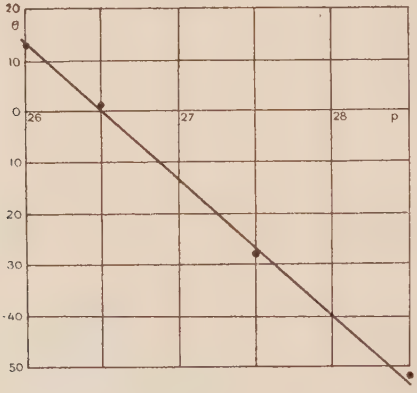

Figure 3.

étendues étudiées par d'autres auteurs ($\theta = 0$; $p = 26{,}5$) et cela dans tout l'intervalle de température exploré.

On peut se demander encore si la température à laquelle la solution a été préparée exerce une influence comme dans le cas des sels de cobalt étudiés par Trümpler (*Thèse*, Zurich 1917). De nouvelles expériences seraient nécessaires pour élucider ces différents points. On trouverait probablement le moyen d'obtenir à volonté chacune des variétés magnétiques du sel. C'est alors seulement que l'on pourrait tenter de résoudre avec quelque espoir de succès la question des variations de θ avec la concentration.

4° Le tableau précédent montre que le champ moléculaire est lié au moment magnétique de l'atome : tous deux varient en même temps. La figure 3 permet de se rendre compte que θ varie à peu près linéairement avec le nombre de magnétons lorsque la teneur en fer reste voisine de 0,039.

Données numériques. — Les résultats des mesures sur les solutions sont réunis dans les tableaux ci-dessous. Ils permettent d'évaluer le degré de précision que l'on peu attribuer aux valeurs de θ et de p.

Les coefficients d'aimantation sont ramenés à l'unité de masse du *fer* contenu dans la solution.

Solution 1			*Solution 2*		
T	$\chi.10^6$	$\chi(T-5).10^4$	T	$\chi.10^6$	$\chi(T+11).10^3$
290,8	224	640	380,2	168,7	6600
323,5	200	637	369,8	174,1	6631
348,5	186	638	359,6	178,8	6627
380,3	170	638	349,7	183,7	6626
			340,2	188,7	6628
			373,3	172,5	6628
			292,4 ?	217,3	6594 ?
			371,9	173,3	6635
			328,2	195,4	6629
			318,5	200,8	6615
			307,2	208,1	6623
			297,7	215,0	6637
			291,1	219,3	6625
			396,0	162,7	6623
				Moyenne	6623

A titre d'exemple, pour la solution 2, les écarts moyens pour diverses valeurs de θ ont les valeurs suivantes en unités du dernier ordre :

θ	écart m.
— 10°	8,78
— 11°	8,50
— 12°	8,64

La valeur choisie pour θ est celle qui correspond au minimum 8,50. Les courbes relatives aux solutions 2, 7 et 8 qui sont les plus caractéristiques, sont reproduites dans la figure 4.

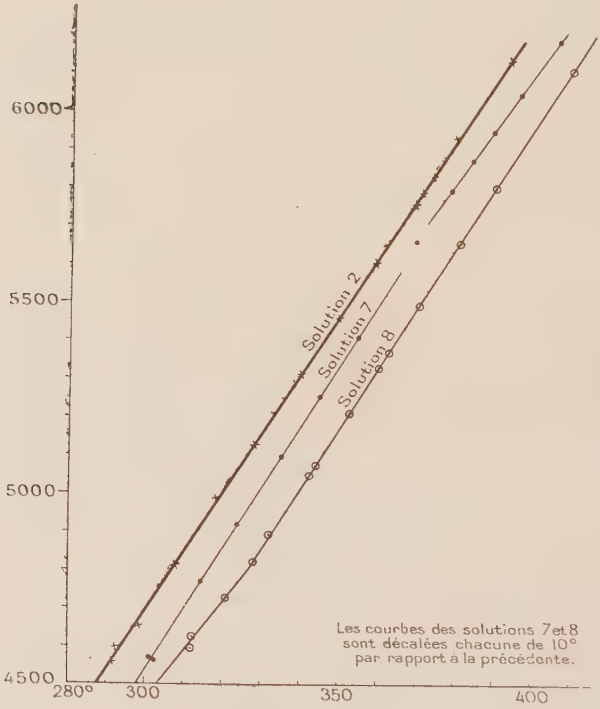

Figure 4.

Solution 3

T	$\chi.10^6$	$\chi(T-13)$
290,9	220,0	0,06115
369,8	171,5	6118
363,3	174,7	6119
356,2	178,4	6122
345,1	185,2	6118
334,7	191,0	6144
323,8	197,1	6123
312,5	204,3	6119
302,4	211,3	6115
		0,06121

Solution 3
2e et 3e série de mesures
(l'état magnétique a changé)

		$\chi(T-4^0)$
378,6	170,1	0,0637
388,5	165,6	638
291,1	219,8	631
391,8	164,5	6369
349,5	184,2	6366
364,8	177,0	6388
314,4	205,4	6376
290,7	221,1	6340
		0,06362

Solution 6

T	$\chi.10^6$	$\chi(T-13)$
292,1	218,8	0,06108
301,7	212,9	6145
313,4	203,9	6126
324,1	197,4	6142
334,2	191,1	6138
344,2	185,3	6137
353,3	180,2	6133
		0,06133

Même série	Suite	$\chi(T+28)$
362,8	174,4	0,06832
372,6	170,4	6826
387,4	164,3	6826

Solution 4

T	$\chi.10^6$	$\chi(T+1)$
304,2	208,4	0,06360
312,5	202,0	6334
323,7	195,7	6354
336,4	188,5	6360
344,6	183,5	6342
353,8	178,8	6344
363,3	174,6	6359
372,1	170,3	6355
383,6	165,6	6370
393,5	161,0	6353
290,9	217,7	6355
		0,06353

Solution 5

T	$\chi.10^6$	$\chi.T$
289,9	219,4	0,06359
303,3	209,9	6365
312,5	203,4	6355
323,2	197,0	6366
345,4	184,0	6356
353,1	180,0	6356
363,5	174,9	6356
373,6	170,3	6364
		0,06357

Solution 7

T	$\chi.10^6$	$\chi(T-1)$
304,0	210,2	0,06369
312,7	203,9	6356
323,5	197,2	6360
334,2	190,9	6362
345,2	184,7	6359
291,4	218,8	6354
291,6	218,9	6361
		0,06360

Même série	(Coude)	$\chi(T+57)$
360,2	177	0,0737
373,5	171	736
387,4	166	736
368,2	173	736
380,9	168	736
398,5	161	735

Solution 8

T	$\chi \cdot 10^6$	$\chi(T-2)$
311,8	205,3	0,06362
323,1	198,6	6377
332,9	192,6	6375
342.8	187,4	6386
361,7	177,0	6367
371,9	172,1	6367
392,6	163,1	6371
307,4	208,7	6373
339,7	188,3	6361
350,6	182,4	6360
323,9	197,9	6369
		0,06370
292,0	217,4	
300,7	212,5	
291,2	218,5	

CHAPITRE III

LE PLATINE ET LE PALLADIUM

Honda [1] a mesuré le coefficient d'aimantation du palladium depuis la température ordinaire jusqu'au delà de 1.200°. Ses mesures étudiées par la méthode des inverses, se placent sur une courbe à convexité tournée vers l'axe des températures et montant assez rapidement aux températures élevées. C'est précisément une courbe de ce genre que l'on doit s'attendre à trouver si, suivant l'hypothèse déjà faite par Curie [2], les corps paramagnétiques possèdent un diamagnétisme indépendant du paramagnétisme, en général moins fort que lui et masqué par lui. Les vues théoriques de Langevin conduisent à penser que l'existence d'un tel diamagnétisme est non seulement possible mais probable.

En fait, si l'on ajoute une quantité constante, convenablement choisie, à tous les coefficients d'aimantation trouvés par Honda pour le palladium, on trouve que les inverses des nombres obtenus se placent de façon très satisfaisante sur une droite.

Il en résulte que, dans les limites de précision des mesures de Honda, le palladium suit la loi de Weiss et possède, en plus de son paramagnétisme, un diamagnétisme assez fort pour modifier la courbe de variation thermique.

Mêmes conclusions pour le platine de Honda, avec cette

(1) *Sc. Rep. of the Tohoku Univ.*, I, 1 (1912) p. 1.

(2) P. Curie. — Œuvres publiées par la *Société française de Physique*, p. 329.

particularité que la droite des inverses paraît présenter un coude un peu au-dessus de la température ordinaire.

Ces résultats, fort importants, méritaient d'être étayés sur des expériences plus soignées que celles de Honda. C'est, en effet, seulement par des mesures extrêmement précises, étendues sur un grand intervalle de températures, que l'on peut séparer nettement le diamagnétisme du paramagnétisme et mettre hors de doute la validité de la loi de Weiss.

L'étude expérimentale précise du platine et du palladium devait permettre en outre de résoudre une question au moins aussi importante que les précédentes ; le moment magnétique de ces deux métaux suit-il la loi des nombres entiers de magnétons ?

Ces diverses considérations m'ont décidé à reprendre les mesures sur le platine et le palladium.

L'expérience a été faite sur des substances purifiées spécialement, en 1913, en vue de cette recherche, par la maison Heraeus. Voici en quels termes le fournisseur s'exprime :

« Nous sommes partis pour obtenir ces deux globules, des métaux les plus purs que nous ayons pu préparer jusqu'ici ; nous avons entièrement repris leur purification en évitant rigoureusement qu'au cours des opérations du fer ou des réactifs contenant du fer ne viennent au contact des préparations. Diverses eaux-mères et eaux de lavage ont été analysées au cours de la purification ; aucune trace de fer n'a pu y être décelée. Nous admettons par suite que, ou bien les globules sont rigoureusement exempts de fer ou bien qu'ils n'en contiennent plus que des traces extrêmement faibles impossibles à éliminer ».

J'ai entrepris les mesures sur ces deux échantillons au printemps 1914. L'appareil à translation n'était pas assez sensible pour permettre la détermination précise de coefficients d'aimantation aussi faibles que celui du platine à haute température. Je n'ai donc utilisé cet appareil que pour

mesurer les valeurs absolues à température ordinaire. Les mesures relatives, à température élevée, ont été faites à l'aide de l'appareil à torsion, décrit au chapitre premier, dont la sensibilité est très grande. Pour avoir une sensibilité correspondante dans la mesure des températures j'ai utilisé un couple argent-constantan étalonné avec le plus grand soin.

J'ai pu faire deux ou trois séries sur le platine et le palladium. Leurs résultats sont indiqués plus loin. Pour les compléter, je comptais remplacer le couple argent-constantan par un couple platine-platine rhodié et pousser les expériences jusque vers 1.000°. Enfin pour contrôler la pureté des métaux utilisés il eut été indiqué de mesurer leurs coefficients d'aimantation dans divers champs; l'invariabilité des nombres obtenus devant démontrer l'absence de ferromagnétisme. La guerre a interrompu mes recherches.

Depuis lors Kopp [1] a abordé la même question; il a utilisé les mêmes échantillons. Ses mesures ont été faites avec mon appareil à translation rendu beaucoup plus sensible, notamment par augmentation du champ magnétique et débarrassé de diverses causes d'erreur qu'il devenait nécessaire de prendre en considération à cette nouvelle échelle. Je reparlerai de ses mesures pour les comparer aux miennes.

Valeurs absolues à température ordinaire. — Le coefficient d'aimantation de la substance de comparaison (le pyrophosphate de manganèse) est environ 100 fois plus grand que celui du platine; sa masse atteint $1/7^{e}$ de celle du globule de platine. Il y avait donc à mesurer des attractions dont les ordres de grandeur étaient très différents. Cela revenait à trouver le rapport de deux intensités de courant dont l'une était environ 15 fois plus forte que l'autre. La comparaison a été faite en mesurant à l'aide d'un potentiomètre et d'un weston la différence de potentiel produite par chacun des courants entre les bornes d'une résistance étalon de 10 ohms.

[1] Kopp. — *Thèse*, Zurich, 1919.

Les intensités des courants constants i utilisés respectivement pour le platine, le palladium et le pyrophosphate ont été :

Pt.	0 amp. 003025
Pd.	0 amp. 009043
Pyrophosphate	0 amp. 04959

les courants avaient été choisis de manière à obtenir à peu près la même valeur du courant variable I pour les trois substances, ce qui mettait hors de cause l'exactitude propre de l'ampèremètre servant à mesurer ce courant.

Les mesures magnétiques ont été faites dans l'air ; la correction du magnétisme de l'oxygène est de 6/10.000 pour le palladium et de 1/1.000e pour le platine ; elle a été faite. Les résultats sont les suivants :

$t = 17°1$, platine $\chi = 1{,}035.10^{-6}$, palladium $\chi = 5{,}274.10^{-6}$ ils ont été calculés en 1914.

Kopp sans avoir connaissance des nombres ci-dessus a trouvé :

$$t = 17°1 \qquad \chi = 1.0343.10^{-6} \text{ et } \chi = 5{,}296.10^{-6}$$

Ses valeurs absolues reposent sur une autre base que les miennes. Il a utilisé comme substance étalon, au lieu du pyrophosphate de manganèse, deux solutions d'azotate de nickel, dont les susceptibilités massiques avaient été comparées à celle de l'eau par la méthode du tube en U appliquée avec les perfectionnements dus à Ollivier et à Piccard. Le nombre adopté pour l'eau est $-0{,}7183.10^{-6}$ à 17°. Ce nombre est celui que Piccard a obtenu en se servant des mesures du champ étalon décrites au chapitre premier.

Les valeurs absolues de Kopp reposent donc, en dernière analyse, sur les mêmes mesures de champ que les miennes, mais elles leur sont rattachées par une voie tout à fait différente.

D'une part, dans mes expériences la suite des opérations a été la suivante : détermination de la susceptibilité massique d'une solution de chlorure manganeux par la méthode du tube en U dans le champ étalon — comparaison de cette

solution au pyrophosphate — comparaison du pyrophosphate au platine et au palladium.

D'autre part, chez Kopp : mesure du coefficient de l'eau dans le champ étalon, par Piccard — comparaison de l'eau à deux solutions par la méthode du tube en U — comparaison des solutions au platine et au palladium.

Eu égard à la diversité des voies suivies, on peut considérer l'accord des résultats comme très satisfaisant. Cependant, quelque faible que soit l'écart pour le palladium, on peut se demander s'il ne serait pas dû à une cause autre qu'une erreur de mesure. Comme les comparaisons entre le palladium et la substance étalon ont été faites par Kopp et par moi dans des champs différents, on pourrait se demander si l'écart des résultats ne proviendrait pas d'une trace d'impureté ferro-magnétique. Une erreur due à une impureté serait en effet, fonction du champ ; mais elle donnerait une différence de sens contraire à celle qui existe réellement. Ce sont les mesures faites dans le champ le plus élevé (celles de Kopp) qui devraient conduire au résultat le plus faible.

On peut dire, au contraire, que la bonne concordance des valeurs numériques obtenues dans des champs très différents (7.000 et 11.500 gauss) et le sens même de leur différence apportent, dans une certaine mesure, une confirmation des données d'Heraeus sur la pureté des métaux utilisés.

Mesures à diverses températures. Platine.

Des trois séries de mesures faites sur le platine j'ai conservé seulement la dernière qui paraît présenter le maximum de garanties. Au cours des deux premières il avait été nécessaire de mettre au point certains détails de la technique expérimentale.

Les résultats de cette série sont reproduits ci-dessous, dans l'ordre où ils ont été obtenus.

Tableau I

T	T+1124	$\chi.10^6$	$\chi+0,141$	$(\chi+0,141)(T-\theta).10^6$
289,1	*1413,1*	*1,027*	*1,168*	*1651*
325,4	1449,4	1,006	1,147	1662
373,9	1497,9	0,9708	1,112	1666
431,5	1555,5	0,9260	1,067	1660
475,5	1599,5	0,8986	1,040	1664
548,6	1672,6	0,8540	0,995	1664
582,7	1706,7	0,8326	0,994	1662
628,0	1752,0	0,8076	0,949	1662
685,0	1809,0	0,7793	0,920	1665
291,1	1415,1	1,032	1,173	1660
305,5	1429,4	1,022	1,163	1662
359,6	1483,6	0,9814	1,122	1664
290,2	1414,2	1,035	1,176	1663
				16628

Les données qui figurent dans ce tableau devaient être complétées par des mesures faites avec le couple platine-platine rhodié. Elles sont trop peu nombreuses pour permettre une bonne détermination des trois constantes de la loi :

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} - \chi_D$$

(χ_D coefficient d'aimantation du diamagnétisme) par la méthode des moindres carrés. Aussi ai-je préféré admettre pour χ_D le nombre de Kopp.

$$\chi_D = -0,141.10^{-6}$$

et chercher ensuite si les coefficients d'aimantation corrigés du diamagnétisme suivent la loi de Weiss.

Les χ corrigés sont donnés par la 3e colonne du tableau I. Leurs inverses se placent très exactement sur une droite, à l'exception du premier qui est très nettement *au dessus* de la droite (écart de 9 millièmes environ).

Je reviendrai plus loin sur cet écart.

Le graphique tracé à une échelle suffisante pour que l'on puisse apprécier le dix-millième, fournit pour C et θ les valeurs suivantes :

$$C = 0{,}001663 \qquad \theta = -1124^{\circ}$$

La 5e colonne du tableau I donne les valeurs des produits $(\chi + 0{,}141)(T - \theta)$; l'inspection de cette colonne montre que l'existence d'un diamagnétisme égal à $0{,}141.10^{-6}$ sous-jacent à un paramagnétisme qui suit la loi de Weiss, rend compte d'une façon satisfaisante des résultats expérimentaux.

Mes valeurs numériques de θ et de la constante de Curie diffèrent légèrement de celles de Kopp, qui trouve :

$$C = 0{,}001629 \qquad \theta = -1096^{\circ}$$

Les différences entre les deux groupes de nombres restent comprises dans les limites indiquées par Kopp comme incertitude possible sur les résultats. D'après Kopp l'erreur moyenne sur sa constante de Curie serait 3,9 o/o ; la différence entre nos deux valeurs est d'environ 2 o/o. Pour le point de Curie l'incertitude serait d'environ 30°, la différence entre nos deux déterminations est de 28°. La concordance est bonne puisqu'à l'incertitude des nombres de Kopp, il faut ajouter celle de mes mesures.

La constante de Curie 0,001663 conduit à un nombre de magnétons égal à 8,01 (Kopp trouve 7,93) c'est-à-dire vérifiant bien la loi des nombres entiers [1]

Discussion des données antérieures sur le platine. — Au cours des expériences dont il a déjà été question dans ce chapitre, Honda a étudié un échantillon de fil de platine de

[1] La constante de Curie a été déterminée graphiquement en traçant la droite des inverses, de manière à représenter le mieux possible les expériences. C'est seulement *après* avoir adopté définitivement la valeur 0,001663 que le calcul du nombre de magnétons a été fait. En procédant de la sorte, on est sûr de tracer la droite de façon parfaitement objective. L'incertitude sur la constante de Curie provenant du tracé de la droite n'atteint d'ailleurs certainement pas 1 o/o.

Heraeus. Aucune indication n'est fournie sur sa pureté ou sur l'indépendance entre son coefficient d'aimantation et le champ. On peut toutefois se faire une idée du degré de pureté de cet échantillon, par comparaison avec le fil de platine de même provenance étudié par Owen (1). La proportion de fer dans le platine de Owen était d'environ 0,025 o/oo. Les écarts entre les coefficients d'aimantation mesurés par Owen et Honda pour ce platine en fil sont assez notables. Mais il s'agit probablement là d'une simple différence d'échelles, les

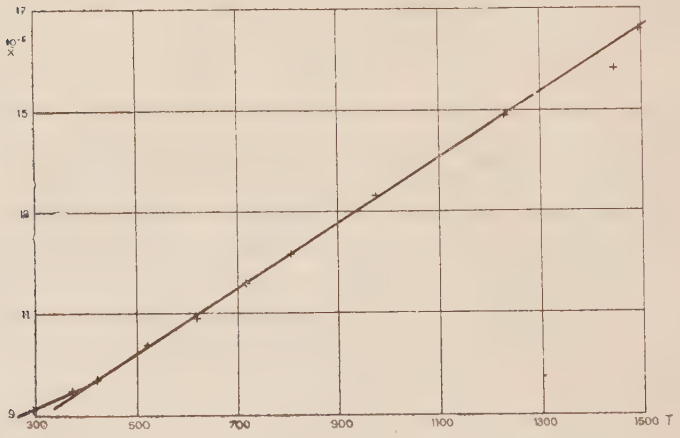

Figure 5.

différences sont, en effet, de même sens et de même grandeur que pour le tantale et l'iridium, métaux pour lesquels les mesures des deux physiciens paraissent avoir été faites sur le même échantillon et qui, en tout cas, étaient rigoureusement purs.

Le platine de Honda ne paraît donc pas avoir contenu d'impureté ferromagnétique. Ce platine a été étudié depuis la température ordinaire jusqu'à 1221°.

(1) *Ann. der Phys.*, 4e sér., t. XXXVII, p. 657, 1912.

En corrigeant les expériences de Honda, du diamagnétisme au moyen du nombre de Kopp ($\chi_D = 0{,}141$) comme je l'ai fait pour mes mesures, les inverses des nombres de Honda se placent assez bien sur une droite (fig. 5) dans tout l'intervalle de température allant de 140° à 1221°. Les deux points à température inférieure à 140° sont nettement au-dessus de la droite et se placent comme s'il y avait un coude au voisinage de 130°. Le coude trouvé par Kopp au voisinage de 500°, paraît au contraire, ne pas exister.

La constante de Curie relative aux températures élevées est supérieure à 0,0022, ce qui correspond à un nombre de magnétons notablement supérieur à 9. Il n'y a pas lieu d'attacher grande importance aux valeurs absolues puisque d'une part, on n'est pas sûr de la pureté du métal et que d'autre part, le travail de Honda n'a pas été spécialement dirigé vers la recherche précise des valeurs absolues. Mais il paraît probable que le platine de Honda possède 9 magnétons dès la température de 130° (1) ; à plus basse température, le moment magnétique était encore plus élevé (cela ressort de la position des points à température inférieure à 130°). Ce changement de moment magnétique, par rapport au platine de Kopp qui possède 8 magnétons jusqu'à 500°, 9 magnétons au-dessus, est à rapprocher des nombreux phénomènes du même genre qui seront étudiés plus loin (voir chap. IV).

Mesures de Kamerlingh Onnes et Oosterhuis, à basse température (2)

Elles ont été faites sur un cylindre de platine « pur » de Heraéus, dans des champs variant de 11.000 à 17.000 gauss.

(1) Il faudrait supposer des erreurs expérimentales de l'ordre de 24 o/o pour ramener ce nombre à 8 magnétons. Malgré le peu de garanties que présentent les valeurs absolues de Honda, il paraît difficile d'admettre qu'elles soient entachées d'erreurs aussi fortes.

(2) Kamerlingh Onnes et Oosterhuis. *Comm. Leiden*, n° 132, p. 45, 1913.

Aucune influence du champ sur le coefficient n'a été remarquée. Les résultats obtenus, corrigés du diamagnétisme à l'aide du nombre de Kopp $\chi = -0{,}141$, obéissent très exactement à la loi de Weiss ; le tableau suivant permet de s'en rendre compte :

T	χ	χ corr.	χcorr.(T+2690)
290,2	0,973	1,114	0,00332
77,4	1,061	1,202	332
20,1	1,080	1,221	332
14,4	1,087	1,228	332

Des réserves s'imposent ici aussi en ce qui concerne les valeurs absolues. Cependant le fait que les impuretés jouent certainement un rôle assez faible (puisque χ ne dépend pas du champ) permet d'affirmer, que au-dessous de la température ordinaire, le platine peut exister à un état magnétique très différent de celui que Kopp a rencontré aux températures élevées. La constante de Curie 0,00332 est beaucoup plus élevée que celle qui correspond à la première droite de Kopp (0,00166). Elle conduirait à un nombre de magnétons égal à 11,45, c'est-à-dire encore plus grand que celui de Honda aux températures supérieures à 130°.

Les résultats de Owen sur le platine à basse température sont assez irréguliers ; ils s'accordent, en gros (au point de vue constante de Curie) avec ceux de Kamerlingh-Onnes.

Les deux points de Honda relatifs à la température ordinaire et à 100°, points qui sont au-dessus de la droite de 9 magnétons se placent assez facilement sur une parallèle à la droite de Kamerlingh-Onnes. Ils pourraient être l'indice d'un état du platine à grand moment magnétique, comparable à celui de Kamerling-Onnes et persistant dans les expériences de Honda jusque vers 130°. Il y aurait un coude à cette température avec passage à un état moins magnétique.

Dans ma troisième série de mesures sur le platine (tableau I, p. 64) le premier point est au-dessus de la droite. Dans la deuxième série deux des points se trouvaient au-dessus, avec des écarts plus forts que dans la troisième série. Après chauffage à 400° l'écart n'existait plus. On peut se demander si ces écarts ne seraient pas l'indice d'un passage du platine à l'état fortement magnétique dont il vient d'être question. Il serait en tout cas extrêmement intéressant de reprendre les mesures sur le platine à basse température en utilisant l'échantillon même qui a été étudié par Kopp et par moi. On serait fixé sur l'existence du coude à température ordinaire et si l'on trouvait pour un même échantillon de platine trois moments magnétiques différents se rapportant à diverses régions de températures, cela constituerait un cas des plus intéressants au point de vue de la loi des nombres entiers et de la relation entre champ moléculaire et moment magnétique.

Palladium. — La discussion des résultats a été conduite de la même manière que pour le platine. J'ai admis la valeur trouvée par Kopp pour le diamagnétisme $\chi_D = 0{,}545.10^{-6}$ et construit la courbe des inverses des coefficients d'aimantation corrigés du diamagnétisme.

Les phénomènes cristallins se manifestent encore très nettement à température ordinaire, ils sont sensibles jusque vers 180° (voir ch. 6, p. 92). C'est seulement au-dessus de cette température que l'on peut confondre la courbe avec son asymptote rectiligne. Entre 180° et 460° (limite des mesures) les points se placent sur une droite avec toute la précision que l'on peut attendre des expériences. Le graphique donne :

$$\theta = -226^{0}5 \qquad C = 0{,}003044.$$

Kopp avait :

$$\theta = -227^{0}8 \qquad C = 0{,}003060.$$

Les résultats relatifs au palladium sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

T	χ	$\chi+0{,}545$	$(\chi+0{,}545)(T-\theta)$
290,3	5,255	5,800	
323,0	4,939	5,484	
371,0	4,520	5,065	
423,4	4,116	4,661	
478,8	3,771	4,316	0,003044
533,0	3,481	4,026	3058
290,6	5,243	5,788	
308,9	5,078	5,623	
356,7	4,629	5,174	
543,8	3,428	3,973	3060
629,4	3,033	3,578	3062
713,6	2,720	3,265	3069
291,6	5,267	5,812	
404,8	4,258	4,803	
603,0	3,118	3,663	3039
291,5	5,260	5,805	
598,5	3,142	3,687	3042
645,0	2,947	3,492	3043
681,7	2,806	3,351	3043
721,5	2,676	3,221	3053
566,4	3,299	3,844	3048
503,0	3,631	4,176	3046
551,3	3,375	3,920	3049

La constante de Curie $C = 0{,}003043$ conduit à un moment magnétique égal à 8,01 magnétons (8,03 chez Kopp).

Expériences de Curie et de Honda. — Le palladium de Curie avait un coefficient d'aimantation indépendant du champ jusqu'à des valeurs très faibles de celui-ci. C'était donc certainement un métal dénué d'impuretés ferromagnétiques. J'ai fait subir aux nombres de Curie deux corrections : 1° une réduction dans le rapport $\frac{72}{79}$ pour ramener les valeurs absolues au nombre actuellement adopté pour le coefficient d'aimantation de l'eau; 2° la correction habituelle du diamagnétisme ($\chi_0 = -0{,}545$). A part le point à 585° absolus qui est tout à fait en dehors de la série, les inverses des nombres

corrigés se placent assez bien sur une droite qui donne C = 0,0029. Les résultats de Curie s'accordent donc en gros avec les nôtres.

Honda a étudié un palladium qui contenait $\frac{3}{10\ 000}$ de son poids de fer. Ses résultats augmentés de 0,545 (correction du diamagnétisme) satisfont à la loi de Curie généralisée avec une constante de Curie voisine de 0,0045. Le moment magnétique correspondant est légèrement supérieur à 9,7 magnétons. Même en réduisant ce nombre de 5 o/o pour tenir compte des erreurs d'étalonnement (les valeurs absolues de Honda paraissent trop élevées cf. p. 66) on trouve un moment atomique légèrement supérieur à 9 magnétons qui semble indiquer un état du palladium autre que celui que Kopp et moi avons étudié.

CHAPITRE IV

Les droites coudées

J'ai rassemblé dans ce chapitre un certain nombre de données sur le changement brusque du moment magnétique moléculaire, qui se produit très fréquemment dans un court intervalle de température. Ce phénomène a été signalé pour la première fois en 1911, par Weiss et Foëx au cours de recherches sur les propriétés magnétiques des métaux à haute température. On ne se rendait pas bien compte, à cette époque, de sa signification profonde, le magnéton n'étant pas encore découvert. Ce même phénomène a été retrouvé depuis par d'autres physiciens dans une série de substances métaux ferromagnétiques à l'état β, métaux paramagnétiques (platine), sels métalliques, solutions. Il se présente donc avec un caractère de très grande généralité ; il prend par là une certaine importance, puisqu'il paraît correspondre à une modification de la configuration intérieure de l'atome s'effectuant souvent sous l'influence de la température seule.

Au point de vue expérimental, le passage d'un moment magnétique à un autre se présente, en général, de la façon suivante : les valeurs des coefficients d'aimantation relatives aux diverses températures, satisfont, dans des intervalles étendus à la loi de Weiss. Leurs inverses se placent sur une portion de droite dont l'inclinaison dépend directement du moment magnétique. A partir d'une température déterminée les inverses se placent sur une autre droite qui n'a plus la

même direction que la précédente. Les deux portions de droite paraissent se raccorder par un angle vif, il y a un coude C (fig. 6). La deuxième droite correspond à un nouvel état de la matière dans lequel le moment magnétique et le champ magnétique ont tous deux acquis de nouvelles valeurs. Il n'y a pas de discontinuité du coefficient d'aimantation au moment du passage d'une droite à l'autre. Si les faits étaient exactement représentés par le schéma qui précède, il y aurait au point C, variation discontinue du champ moléculaire et de la constante de Curie. En réalité, il n'est pas impossible que les deux portions rectilignes soient raccordées par une région à courbure continue. On n'a pas encore fait de mesures spé-

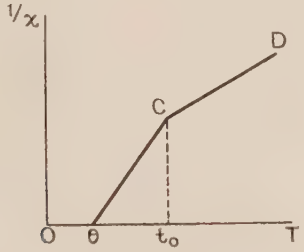

Figure 6.

cialement dirigées vers l'étude de ce point ; on sait seulement que la région de transition, si elle existe, est courte. Ce qui paraît définitivement acquis c'est le caractère rectiligne des variations de $1/\chi$ dans des régions très étendues et l'existence, pour une même substance de régions distinctes, dans lesquelles l'inclinaison des droites n'est pas la même.

Il reste enfin à rappeler l'un des caractères fondamentaux du phénomène, celui qui lui donne sa vraie signification : chaque fois que l'on met hors de doute, pour une substance déterminée, l'existence de deux ou plusieurs portions de droite, les moments magnétiques qui leur correspondent, sont entre eux dans un rapport simple.

En rassemblant une partie des données actuellement acquises sur le phénomène des coudes (certaines d'entre elles sont encore inédites) j'ai cherché à dégager quelques-uns de ses caractères essentiels.

1° *Les ferro-magnétiques à l'état* β. — De nombreuses mesures ont été faites sur le fer, les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 7. Il existe en général deux droites

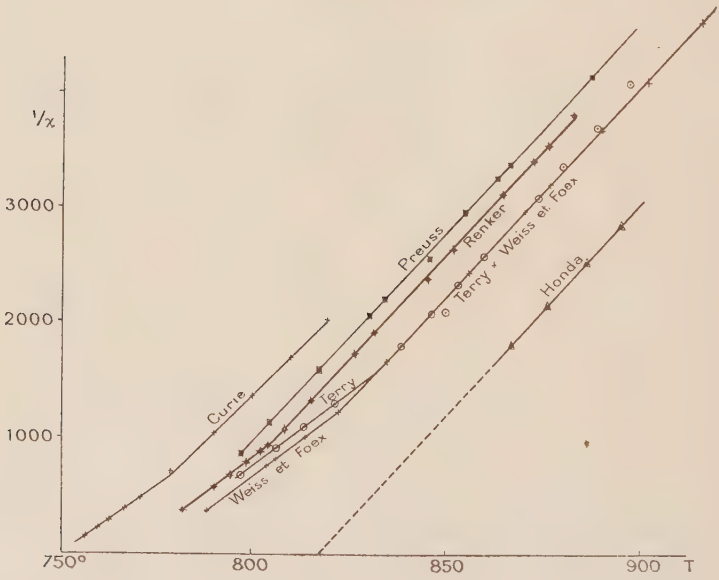

Figure 7.

caractérisant deux états du fer β qui ont été désignés par β_1 et β_2. Les droites correspondantes obtenues par différents auteurs sont parallèles les unes aux autres dans les limites de précision des mesures. Leur inclinaison correspond respectivement à 12 et 10 magnétons, mais tandis que la *direction* des droites paraît bien déterminée, leur position et leur longueur varient dans d'assez larges limites. Chez Preuss en

particulier, la région β_1 n'existe même pas. Des différences entre les échelles de températures pourraient à la rigueur expliquer, dans une certaine mesure, le décalage entre les droites β_1 (1) elles n'expliqueraient pas les différences de longueur.

Il semble donc bien que seule l'inclinaison des droites corresponde à un caractère fondamental. Leur position et la température du coude, paraissent dépendre de circonstances purement accessoires, difficiles à reproduire dans deux séries d'expériences distinctes.

On pourrait incriminer, comme facteurs influant sur la température du coude : 1° les impuretés ; 2° la grandeur du champ magnétique extérieur ; 3° des causes purement fortuites telles que variations brusques de la température ayant pour effet de détruire un état d'équilibre instable, etc.

Le nickel. — Cinq séries de mesures très concordantes (2), faites au laboratoire de Zurich sur des échantillons différents et avec deux appareils distincts ont donné les résultats suivants :

Laissant de côté une région de transition qui suit immédiatement le point de Curie, on rencontre une première droite s'étendant de 500° jusque vers 920°. Cette droite correspond à 8 magnétons.

Les expériences de Bloch et de Renker qui seules s'étendent au delà de 920° mettent hors de doute l'existence d'une deuxième portion de droite correspondant à 9 magnétons.

Les résultats que l'on peut déduire des mesures de Terry (3) sont assez différents des précédents. On trouve deux régions

(1) Il faudrait admettre chez Honda, que les températures sont trop élevées d'au moins 40° ; des écarts du même ordre existant aussi entre ses deux séries de résultats sur le nickel, il n'y a pas lieu de rejeter *a priori* cette manière de voir.

(2) Weiss et Foex. *Loc. cit.* ; Bloch. *Thèse*, Zürich, 1912 ; Renker. *Thèse*, Zürich, 1913 ; Alder. *Thèse*, Zürich, 1916 ; Kopp. *Thèse*, Zürich, 1919.

(3) *Phys. rev.*, 2e s., t. IX, p. 394 (1917).

parfaitement rectilignes raccordées par une portion de courbe entre 900° et 1000°. Les moments magnétiques correspondant à ces deux régions sont voisins de 7,5 et 9,3, ils ne s'expriment pas par des nombres entiers de magnétons ; de plus, le rapport du deuxième nombre au premier est plus élevé que dans les mesures de Zurich.

Les résultats d'une première série de Honda [1] se placent assez bien sur une droite qui commence vers 500° et se prolonge au delà de 1000° avec $p = 9{,}08$.

Si l'on pouvait compter sur les expériences de Honda, on en déduirait un résultat fort intéressant, c'est que le nickel β_2 à 9 magnétons peut exister dans tout l'intervalle entre 500° et 900° où l'on n'avait rencontré jusqu'ici que le nickel β_1 à 8 magnétons.

Une autre série de Honda [2] relative à un nickel différent donne une droite décalée de 70° par rapport à la précédente, avec $p = 8{,}8$; il y a un changement de direction vers 900°, mais ce changement n'a pas lieu dans le même sens que pour les nickels de Zurich ; le moment magnétique diminue. Les données ne sont pas assez précises pour que l'on puisse déterminer exactement un nombre de magnétons mais on peut grossièrement évaluer que ce nombre serait voisin de 8. L'ordre des états β_1 et β_2 serait interverti. Malheureusement l'ensemble des résultats de Honda est rendu suspect par l'énorme décalage qui existe entre les deux droites relatives aux deux nickels à 9 magnétons.

Ils n'en posent pas moins un problème expérimental intéressant : peut-il y avoir un renversement dans l'ordre de succession de divers états magnétiques d'un même corps ? L'un de ces états peut-il disparaître sous l'influence de circonstances extérieures telles que des impuretés, etc. ? Une indi-

(1) K. Honda et H. Takagi. *Sc. Rep. of the Tohoku Imp. Univ.*, t. I, p. 229, 1913.

(2) K. Honda et H. Takagi. *Sc. Rep. of the Tohoku Imp. Univ.*, t. VI, p. 322, 1918.

cation dans ce sens se trouvait déjà contenue dans les résultats de Preuss sur le fer (disparition de l'état β_1). Mes mesures sur les solutions (ch. II) en ont fourni d'autres. Enfin les expériences de Honda sur le platine et le palladium, analysées au chapitre III donnent encore des exemples des mêmes faits.

Les métaux rares. — Owen (1) a montré que les divers métaux rares, étudiés par lui ne suivent pas la loi de Curie,

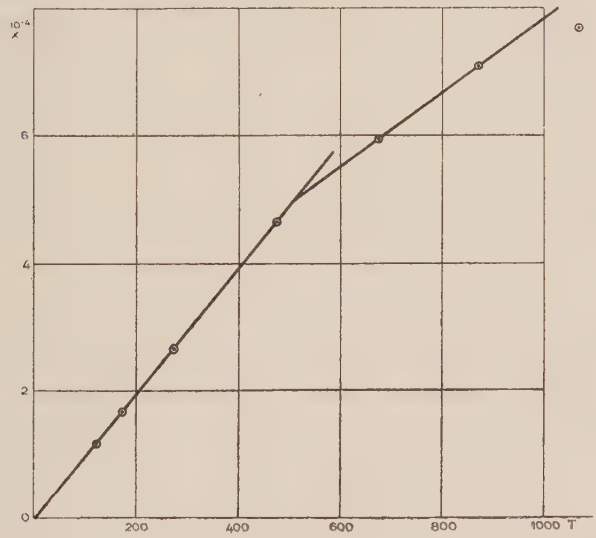

Figure 8.

mais n'ayant pas utilisé la représentation des inverses, il ne s'est pas douté que ces corps obéissent à la loi $\chi(T - \theta) = C$. Le néodyme et le praséodyme donnent tous deux des droites coudées. L'erbium donne une belle droite entre 123° et 473° abs.

Le cas du néodyme est particulièrement intéressant parce que le changement de direction est très marqué. La première

(1) *Ann. der Physik.*, s. IV, t. XXXVII, p. 657, 1912.

droite, sur laquelle se trouvent quatre points, est bien déterminée, elle correspond à 17 magnétons. La deuxième partie de la courbe est mal déterminée ; elle ne comprend que trois points qui ne sont pas en ligne droite. Si l'on admet que les deux premiers font partie d'une même région rectiligne, on trouve un nombre de magnétons égal à 22,0.

Cette façon de procéder est évidemment fort arbitraire, elle est justifiée par les résultats si l'on admet comme bien établies la loi des nombres entiers et la loi de Curie généralisée.

Quoi qu'il en soit le changement de direction (passage de 17 à 22) est très accentué ; l'étude précise du néodyme serait des plus intéressantes, elle permettrait d'élucider avec une netteté particulière la question de la discontinuité des constantes de Curie. Le coude se trouvant au voisinage de 200° et le néodyme étant fortement magnétique, les mesures seraient faciles à faire. La grosse difficulté paraît être de se procurer du néodyme tout à fait pur. Il ne serait du reste pas nécessaire de la résoudre de façon parfaite, si l'on avait en vue seulement l'étude du phénomène des coudes, en dehors de toute détermination précise du nombre de magnétons.

Le platine. — Les résultats relatifs au platine sont exposés au chapitre III, page 63 ; ce métal existe sous trois états magnétiques (11, 9, 8 magnétons).

La magnétite. — Dans un travail récent Kopp [1] a montré que la magnétite *pure*, soit artificielle, soit naturelle ne suit pas la loi de Weiss. La représentation des inverses donne une courbe à concavité tournée vers l'axe des températures.

Dans un travail, antérieur à celui de Kopp, Weiss et Foëx avaient trouvé pour la magnétite quatre régions linéaires dans la variation des inverses avec la température. Les moments magnétiques correspondant aux quatre portions de droite étaient entre eux comme 4, 5, 6 et 8. Les valeurs absolues de ces moments différaient notablement de nombres entiers de magnétons (8,23 pour la première droite).

[1] Kopp. *Thèse*, Zürich, 1919.

La différence entre les deux groupes de résultats a été attribuée par Kopp, à une oxydation partielle de la magnétite de Weiss et Foëx. Les résultats réguliers de Weiss et Foëx se rapportent donc probablement à un oxyde autre que la magnétite.

Il est intéressant de remarquer qu'une courbure dans le sens indiqué par Kopp s'expliquerait facilement par un champ moléculaire anisotrope. Cela exigerait que la magnétite de Kopp n'ait pas été cubique au point de vue des propriétés magnétiques. Des mesures faites dans la région β_1 sur un cristal orienté permettraient sans doute d'élucider ce point.

La substance étudiée par Weiss et Foëx sous le nom de magnétite pose un autre problème : elle donne quatre portions de droite à chacune desquelles correspondent un nombre de magnétons et un champ moléculaire déterminé. Il y a changement simultané de p et de θ ; existe-t-il une relation entre ces deux quantités ? On ne peut pas demander aux résultats de Weiss et Foëx une réponse précise à cette question, puisqu'ils ont été obtenus avec une substance impure, mais ils fournissent une indication qualitative qui, à titre de premier renseignement sur la question, est assez intéressante. Le champ moléculaire total, se présente comme étant formé par la superposition de deux champs, l'un positif qui varie en raison inverse du moment magnétique, l'autre négatif qui augmente rapidement avec le nombre de magnétons.

L'indépendance possible des champs moléculaires positif et négatif a déjà été énoncée par Kamerlingh Onnes et Perrier, à propos des mélanges d'oxygène et d'azote liquides (*Comm*, *Leiden*, n° 139).

Le fait que le champ moléculaire varie avec le nombre de magnétons n'impliquerait nullement sa nature magnétique, il montrerait simplement que le changement de structure intérieure de l'atome qui se manifeste par la variation de son

moment, se manifeste en même temps par des variations importantes de son champ de forces.

Ce bref aperçu du phénomène des coudes pose donc deux questions qui mériteraient d'être résolues par une étude expérimentale approfondie.

1° *L'influence des impuretés.* — On obtiendrait de ce côté des données intéressantes par l'étude d'alliages d'un métal donnant des coudes (fer, nickel, platine, etc.) avec un métal neutre en très petites quantités ;

2° *Les relations entre champs moléculaires et moments magnétiques.* — A ce point de vue, le platine fournira des données nouvelles, dès que son étude aura été reprise aux très basses températures. Présentant trois régions rectilignes, il donnera trois couples de valeurs du moment magnétique et du champ moléculaire.

CHAPITRE V

MESURES SUR LES CRISTAUX

I. — La sidérose orientée

La sidérose est un carbonate ferreux contenant, en général, une notable proportion de carbonates alcalino-terreux et de manganèse.

Ses cristaux appartiennent au système rhomboédrique.

Le cristal qui a servi aux mesures était taillé sous forme d'un cylindre de génératrices parallèles à l'axe ternaire. Le cylindre était terminé d'un côté par un plan de référence normal au même axe; de l'autre par trois faces naturelles du cristal. Le cylindre est porté par un collier en argent mastiqué sur un tube de verre que l'on peut fixer à l'équipage mobile. Le cristal peut tourner à frottement dur, dans son collier; la rotation s'effectue autour de l'axe du cylindre. Il s'agissait de disposer le cylindre dans le champ, de manière que son axe fut tour à tour parallèle ou perpendiculaire aux lignes de force.

On peut admettre qu'au voisinage du plan de symétrie de l'électro, dans lequel se meut le centre de figure de la substance :

1° Les lignes de force sont normales à ce plan.

2° Leur courbure est faible.

Une définition matérielle de leur direction est donnée par les génératrices des noyaux cylindriques de l'électro; par construction elles sont perpendiculaires à son plan de symétrie.

Ceci posé, il est facile de rendre l'axe du cristal perpendi-

culaire aux lignes de force ; un miroir plan, de très petites dimensions, fait avec un verre très mince, est collé sur le plan de référence du cristal ; une très petite goutte d'eau distillée donne une adhérence suffisante pour que le miroir tienne pendant le temps nécessaire à l'orientation. Après avoir effectué l'orientation, on peut enlever le miroir et la goutte d'eau, sans risquer de faire tourner le cristal.

On dispose un deuxième miroir plan, d'environ 8 cm. de large de manière qu'il s'appuie tout le long d'une génératrice des noyaux de l'électro, et que son plan ne fasse pas un trop grand angle avec la verticale.

Se plaçant à distance suffisante (3 ou 4 mètres) on examine les images que donnent les deux miroirs, d'une lampe à incandescence à filament rectiligne, placée verticalement à 1 ou 2 mètres des miroirs. L'axe du cristal est perpendiculaire aux lignes de force lorsque l'on voit les deux images dans le prolongement du filament lui-même.

Le réglage est un peu plus compliqué lorsqu'il s'agit de rendre l'axe parallèle au champ. On peut y arriver de la façon suivante : le tube de silice de l'équipage mobile porte, vers son extrémité, une tige de silice qui lui est soudée ; cette tige, qui a pour rôle de servir de point d'attache à l'un des groupes de fils suspenseurs était à peu près normale au tube. Elle lui a été rendue exactement perpendiculaire par de légères retouches de la soudure, au chalumeau ; le réglage a été fait à l'aide d'une équerre ; la tige ayant 6 cm. de long, ce réglage paraît suffisant.

En utilisant le procédé des deux miroirs décrit un peu plus haut, on rend facilement la tige parallèle aux génératrices des noyaux. La portion du tube voisine de la tige se trouve alors perpendiculaire aux lignes de force. Il ne reste plus qu'à rendre l'axe du cristal perpendiculaire à cette portion de tube. Cette opération peut être faite lorsque l'équipage mobile est soulevé au-dessus de l'électro ; on n'est plus gêné par les pièces polaires et les bobines.

Un premier miroir, collé sur le plan de référence du cristal, fournit par sa normale la direction de l'axe cristallographique. On suspend au tube près de la tige, un autre miroir plan de 8 à 10 cm. de long sur 1 cm. de large. Sa grande dimension est rendue parallèle au tube.

Pour obtenir ce résultat le miroir est suspendu par des fils de cocon très fins, assez écartés et dont les points d'attache sont, d'une part, dans le plan vertical qui passe par l'axe du tube, d'autre part dans le plan du miroir supposé très mince (ce qui est bien le cas). Sous l'influence de son poids le miroir s'immobilise dans un plan vertical passant par l'axe du tube.

Il ne reste plus alors qu'à tourner le support du cristal dans son logement jusqu'à rendre parallèles les normales aux deux miroirs.

On repère (par un procédé rapide d'autocollimation) l'intersection de deux de ces normales avec une échelle divisée, transparente, placée à distance suffisante des miroirs (2 mètres par exemple). Le réglage est réalisé lorsque les points d'intersection se trouvent dans le même plan horizontal et sont situés à une distance égale à la distance horizontale qui sépare les pieds des normales utilisées. Ces distances sont de l'ordre de 20 cm. ; on les mesure à 1/2 mm. près.

Lorsque l'on effectue des mesures de χ dans une direction perpendiculaire à l'axe, on peut se proposer de les faire successivement dans deux azimuts à 90^0 l'un de l'autre. Il reste alors à effectuer une deuxième orientation du cristal, en le tournant dans le collier qui le porte, autour d'une droite parallèle à son axe ternaire. Dans cette nouvelle orientation c'est une arête naturelle du cristal qui sert de droite de référence. On tourne le cristal de manière qu'elle soit ou bien parallèle ou bien perpendiculaire à la tige de support du cristal. Ce réglage est fait de façon assez grossière. Les propriétés magnétiques sont de révolution autour de l'axe ternaire. L'une des deux mesures effectuées suivant deux directions

normales à l'axe et dans deux azimuts rectangulaires est superflue ; elle n'a d'autre intérêt que de donner un contrôle de la première. Le contrôle garde la même valeur, si les deux azimuts ne sont pas rigoureusement à angle droit.

Une fois le cristal orienté les mesures se font comme pour n'importe quelle autre substance.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau II et représentés par la figure 9 qui donne les inverses des coefficients d'aimantation dans des directions perpendiculaire et parallèle à l'axe.

La sidérose contient, en plus des carbonates de fer et de manganèse, des carbonates alcalins ou alcalino-terreux qui sont diamagnétiques. M. Treadwell a bien voulu faire analyser dans son laboratoire l'échantillon de sidérose que j'ai utilisé. Les résultats de l'analyse ont été les suivants :

Fe	35,11 o/o
Mn	1,16 o/o

En admettant que tout le fer et tout le manganèse se trouvent à l'état de carbonates, la proportion des carbonates paramagnétiques serait de 75 o/o, celles des matières diamagnétiques de 25 o/o.

Les coefficients d'aimantation ont été rapportés, non pas à la sidérose brute, mais à l'ensemble des carbonates magnétiques considérés comme formant un tout.

Le cristal avait pour masse 0 gr. 5773 ; il contenait 0 gr. 443 de carbonates ferreux et manganeux. C'est ce dernier nombre qui a été utilisé dans le calcul du coefficient d'aimantation. Une légère correction a été faite pour tenir compte du diamagnétisme du reste du cristal. Cette correction a été calculée en utilisant les nombres de Pascal. Elle n'atteint pas 2 o/oo à la température ordinaire.

Tableau II

T	χ parallèle à l'axe	χ_1 perpendiculaire à l'axe	χ_2 perpend. à l'axe	χ moyen
87	581,6	180,3	180,3	314,1
200	231,3	111,6	111,2	151,2
292,5	142,6	84,2	84,2	103,6
315,8	129,8	79,4	79,45	96,2
335,1	120,9	76,1	75,9	90,9
356,7	111,9	72,5	72,2	85,5
375,5	105,3	69,5	69,3	81,4
401,5	97,0	66,1	65,9	76,3

Les courbes qui représentent les phénomènes suivant l'axe (courbe 1, fig. 9) et normalement a l'axe (courbe 2) se confondent sensiblement avec des droites à haute température.

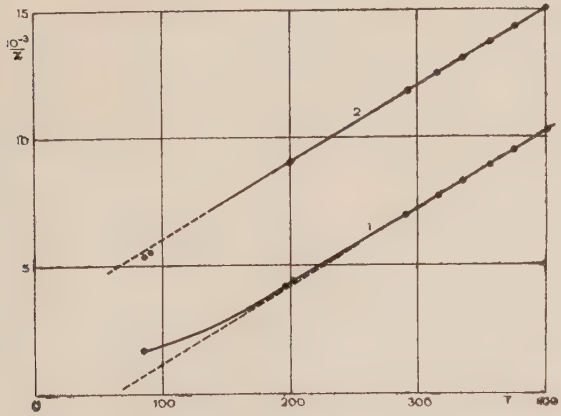

Figure 9.

Les deux droites sont parallèles ($c = 0{,}0332$) leurs prolongements coupent l'axe des températures aux points $\theta_1 = +60^\circ$ et $\theta_2 = -103^\circ$. Au-dessous de la température ordinaire la courbe 1 cesse d'être rectiligne, elle est au-dessus du prolon

gement de la droite. A 87° l'ordonnée de la courbe est plus que double de celle de la droite.

La courbe 2 (axe ternaire perpendiculaire au champ) perd moins vite son allure rectiligne lorsque la température baisse. Elle passe au-dessous du prolongement de la droite. A 87° l'ordonnée de la courbe est d'environ 3 o/o plus petite que celle de la droite.

On peut se demander si cette différence d'ordonnées existe réellement ou si elle est due à des erreurs d'expériences. Il n'y a pas lieu de suspecter les mesures magnétiques qui se font dans d'aussi bonnes conditions à basse température qu'à température ordinaire. L'erreur que l'on peut mettre sur leur compte ne dépasse pas 3 o/oo. Celle qui est due aux mesures de températures est plus difficile à évaluer ; tout ce que l'on peut en dire, c'est qu'elle ne dépasse probablement pas beaucoup 1°. De plus, le sens même de l'écart à la loi rectiligne montre que, dans les conditions où l'expérience a été faite, on ne peut pas l'attribuer entièrement à des erreurs sur les températures. Pour placer les points sur la droite, il faudrait admettre, en effet, que la mesure a été faite à 80° environ (voir la figure). Il est à peu près impossible qu'une température aussi basse ait été réalisée dans les conditions de la mesure. La substance était contenue dans un cryostat maintenu à basse température par de l'air liquide sous la pression atmosphérique. La température ne pouvait donc être inférieure à 79° (température d'ébullition de l'azote pur). Elle était comme d'habitude mesurée à l'aide d'un couple thermo-électrique étalonné par comparaison avec un thermomètre à pentane. Les mesures sur la sidérose orientée avec son axe parallèle au champ avaient été faites en premier lieu ; dans l'intervalle de ces mesures à celles sur la sidérose dans sa troisième position (celle dont il s'agit ici), la température s'était élevée de plus de 3° par suite de l'évaporation progressive de l'azote. L'air liquide qui a servi dans les premières mesures n'ayant été utilisé que 24 heures au moins après sa préparation, il est à peu près certain que

la température de 85° est un minimum pour le bain qui a été utilisé dans les dernières mesures.

Il paraît donc bien établi que la courbe des inverses, pour une direction perpendiculaire à l'axe principal, peut passer *au-dessous* de son asymptote. Le coefficient d'aimantation peut croître *plus vite* que ne l'indique la loi de Curie généralisée.

II. — La Dioptase

La dioptase ($CuSiO^3$, H^2O) cristallise dans le système hexagonal ; j'ai utilisé comme plan de référence pour l'orientation du cristal, l'une des faces du prisme.

Les résultats des mesures magnétiques m'ont conduit à penser que l'échantillon sur lequel je les avais effectuées n'était pas un cristal unique bien déterminé, mais plutôt une macle. M. le Prof. Grubenmann qui a bien voulu examiner optiquement cet échantillon, est arrivé à la même conclusion. Il en résulte, que seul le coefficient moyen d'aimantation présente une signification bien déterminée. Ses valeurs aux différentes températures sont données ci-dessous, ainsi que le produit $\chi\,(T + 42)$:

T	$\chi\,10^6$	$\chi\,(T + 42)$
87°	21,1	0,0272
224°7	10,9	0,0292
275°2	9,18	0,0291
289°1	8,80	0,0291

Les coefficients d'aimantation ont été corrigés du diamagnétisme en admettant $\chi_D = -40.10^{-6}$ pour la molécule entière.

Le coefficient moyen croît trop lentement à basse température.

Il serait intéressant de reprendre les mesures suivant les trois directions principales d'un cristal unique. Si l'on retrou-

vait le même résultat pour chacune des directions c'est que l'on aurait affaire à des *quanta* (cf. chapitre VI).

Sulfate de manganèse à $4H^2O$. — Orthorhombique. Sel de Merck pour l'analyse, ayant subi une recristallisation. L'homogénéité du cristal a été vérifiée en lumière polarisée. Les coefficients d'aimantation donnés ci-dessous sont corrigés du diamagnétisme. Le coefficient χ_3 correspond à une orientation du champ parallèle à l'axe du prisme. Les coefficients χ_1 et χ_2 sont relatifs à deux directions perpendiculaires entres elles et perpendiculaires à 3. La direction 1 est parallèle à l'un des côtés du losange de base, elle ne coïncide donc pas avec une direction principale.

T	χ_1	χ_2	χ_3	χ_M	$\chi_M \times T$
224,5	87,14	84,45	84,18	85,25	1914
275,1	71,11	68,81	68,59	69,50	1912
287,2	68,05	65,93	65,71	66,56	1912
288,8	67,51	66,01	65,81	66,46	1919
295,1	66,20	64,34	64,14	64,89	1915
301,6	64,65	63,19	63,00	63,61	1918

Le coefficient moyen suit la loi de Curie.

Sulfate ferreux ammoniacal. $SO^4Fe\ SO^4(NH^4)^2\ 6H^2O$. Clinorhombique.

Sel de Merck « pour l'analyse ».

Les mesures ont été faites sur un cristal finement pulvérisé la poudre cristalline est rapidement desséchée avec un papier-filtre, puis fortement tassée dans une ampoule de verre que l'on ferme au chalumeau.

Les résultats des deux séries de mesures qui ont été faites avec deux ampoules différentes sont réunis dans le tableau suivant. Ils sont d'autre part représentés par les courbes de la figure 10, χ_M désigne le coefficient d'aimantation moléculaire ($M = 392,2$) corrigé du diamagnétisme.

T	χ_M	$\chi_M (T-22)$
288,9	0,01278	3,411
275,9	1346	3,417
223,4	1695	3,414
200,5	1903	3,397
88,0	529	4,66
86	693	5,96
288,1	0,01283	3,414
290,7	0,01271	
89	404	
88	420	
87	432	
86	> 480	

Les résultats de la première série montrent que le sulfate ferreux ammoniacal suit bien la loi de Curie généralisée jusque vers 200° abs. Son moment magnétique est sensiblement égal à 26 magnétons.

La constante de Curie moléculaire 3,414 conduit en effet au nombre 25,97.

A très basse température le coefficient d'aimantation croît beaucoup plus rapidement que ne le voudrait la loi de Weiss. C'est pour confirmer ce résultat que la deuxième série a été entreprise. Deux causes d'erreur pouvaient avoir faussé les résultats de la première : 1° le couple thermoélectrique, solidaire de la partie mobile de l'appareil, devient assez fortement paramagnétique à la température de l'air liquide. La correction qui en résulte devient difficile à évaluer. Dans la deuxième série le couple a été enlevé, on a croisé les mesures magnétiques et les mesures de température. La soudure du couple était placée dans le cryostat exactement dans la position qu'occupait la substance au cours de la mesure magnétique. La soudure comme la substance, était contenue dans une petite boule de verre et protégée contre le rayonnement venu de l'extérieur par un petit écran en argent poli, fermant

l'ouverture du cryostat. Chaque mesure magnétique était encadrée par 2 mesures de température ; la différence des températures avant et après la mesure magnétique n'atteignait pas, en général 1°. On prenait leur moyenne comme température de la substance.

2° Les forces devenant relativement grandes, on pouvait

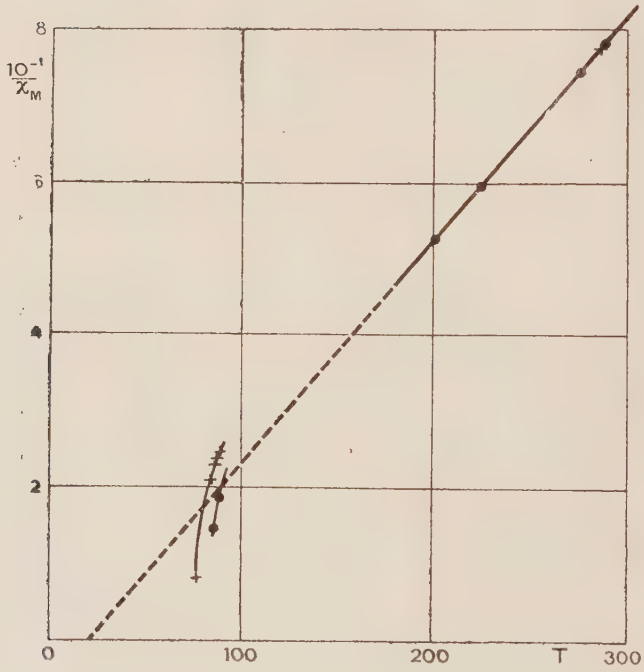

Figure 10.

redouter une orientation des particules cristallines par le champ. Le sel a été énergiquement tassé dans la deuxième ampoule.

Les résultats de la deuxième série confirment, au point de vue qualitatif, ceux de la première ; il y a une région de température dans laquelle le coefficient d'aimantation croît

très rapidement et devient beaucoup plus grand que ne l'indique la loi de Weiss.

Une évaluation assez grossière faite par une méthode balistique, dans de l'azote liquide sous pression réduite, confirme encore ces résultats. Le coefficient d'aimantation moléculaire, à une température de 77° abs. est supérieur à 0,10.

Les nombres de la deuxième série ne concordent pas avec ceux de la première à basse température Il est probable que la différence provient d'une répartition inégale des cristaux élémentaires en direction dans la première expérience (poudre trop peu tassée). La direction fortement magnétique s'est trouvée privilégiée.

Les recherches sur ce sulfate ferreux ammoniacal demanderaient à être reprises et complétées sur divers points. D'abord, il y aurait lieu de poursuivre les mesures jusqu'à la température de l'hydrogène liquide pour voir si le sel deviendrait ferromagnétique.

En second lieu, il serait intéressant de chercher si le sel en question possède toujours 26 magnétons et un champ moléculaire positif lorsqu'il est à l'état solide. En solution diluée il se présente toujours avec 26,5 magnétons ; en solution concentrée il peut en avoir 26, 26,5 ou 27. Le sel à 27 magnétons a un champ moléculaire *négatif*. Si le sel à 27 magnétons existe à l'état solide il se peut fort bien que les variations thermiques de son coefficient d'aimantation aient une allure tout à fait différente.

Enfin l'étude des divers coefficients principaux *du cristal orienté* fournirait certainement aussi des données intéressantes.

CHAPITRE VI

Les cristaux paramagnétiques. — théorie.

L'étude expérimentale des cristaux paramagnétiques à basse température a mis en évidence, dans la plupart des cas, de très gros écarts à la loi de Curie. Suivant le sens des écarts qu'ils présentent, les paramagnétiques peuvent être répartis en trois catégories.

1° *Dans la première catégorie* se rangent les substances qui entrent dans le cadre des théories de Langevin et Weiss. Elles suivent la loi de Weiss, ou celle de Curie, suivant qu'elles possèdent ou non un champ moléculaire, jusqu'à l'apparition des phénomènes de saturation. A température décroissante la loi $\chi\,(T - \theta) = C$ ne se trouve en défaut que lorsque le coefficient d'aimantation devient fonction du champ. La variation de χ en fonction de H est alors celle que prévoit la théorie de Langevin généralisée par l'introduction du champ moléculaire.

L'existence de ces corps présente un intérêt théorique considérable, aussi en citerons-nous quelques exemples :

L'alun de fer ($Fe^2\,(SO^4)^3\,(NH^4)^2\,SO^4, 24\,H^2O$) suit la loi de Curie [1] jusqu'à la limite des expériences ($14^0 7$ abs.) avec une approximation supérieure à 1/100. La constante de Curie est égale à 882.10^{-5} (29 magnétons) (voir le tableau de la p. 28).

Le platine [2] suit la loi de Weiss jusque vers 14^0 avec

(1) Kamerlingh Onnes et Oosterhuis. *Comm. Leiden*, n° 139, p. 59, 1913.

(2) Kamerlingh Onnes et Oosterhuis. *Comm. Leiden*, n° 132, p. 45, 1913.

$C = 0{,}00332$ et $\theta = -2.690^0$. Les points figuratifs des inverses se placent très exactement sur une droite dans tout l'intervalle de température étudié (tableau p. 68).

Le cas du sulfate de gadolinium est encore plus démonstratif parce que les expériences ont été poursuivies jusqu'à la température extrêment basse de $1^0{,}9$ abs. (1).

Une première série d'expériences de Kamerlingh Onnes et Perrier (2) avait montré que le sulfate de gadolinium suit la loi de Curie entre la température ordinaire et $13^0{,}9$ abs.

Une deuxième série de mesures s'étendant sur le très grand intervalle de $20^0{,}3$ à $1^0{,}9$ a prouvé que, dans les champs faibles, la loi de Curie continue à s'appliquer jusqu'à $1^0{,}9$ *avec la même constante de Curie qu'à température ordinaire.*

Les courbes d'aimantation en fonction du champ à $4^0{,}25$ et $1^0{,}9$ ont bien la forme générale que leur attribue la théorie de Langevin; mais les expériences ne sont pas assez précises pour que l'on puisse affirmer que l'accord est quantitatif.

La deuxième catégorie comprend les substances dont le coefficient d'aimantation croît moins vite que ne le voudrait la loi de Weiss lorsque la température baisse. La courbe des inverses, qui demeure rectiligne jusqu'à température relativement basse, s'incurve aux très basses températures et tourne alors sa concavité vers le haut.

Les écarts de cette catégorie sont, de beaucoup, les plus connus. On peut citer, comme exemples de substances qui les présentent, le sulfate de manganèse anhydre (3) dont le coefficient d'aimantation n'augmente pour ainsi dire plus de 20^0 à 14^0 abs.; le chlorure de manganèse, etc...

La théorie de Langevin montre que, dans un champ constant il doit bien se manifester des écarts à la loi de Curie du

(1) Kamerlingh Onnes. *Comm. Leiden*, n° 140, p. 29, 1914.
(2) *Comm. Leiden*, n° 122, p. 5, 1911.
(3) Kamerlingh Onnes et Oosterhuis. *Comm. Leiden*, n° 129, (1912) et 132 (1913).

sens et de l'allure générale indiqués plus haut (2e catégorie). Mais il est facile de voir que ces écarts ne peuvent se produire qu'à des températures très basses, bien inférieures à celles qui viennent d'être indiquées pour le sulfate de manganèse. Pour une substance possédant p magnétons la variable a de Langevin a pour valeur :

$$a = 13{,}5 . 10^{-6} \frac{pH}{T}$$

Or, pour que l'écart à la loi de Curie, atteigne 1/100e en valeur relative, il faut que a soit déjà voisin de 0,4. Le sulfate de manganèse ($p = 29$ magnétons), étudié dans un champ de 10.000 unités ne devrait donc donner des écarts sensibles qu'à des températures inférieures à

$$T = \frac{13{,}5 . 10^{-6} \quad 29.10000}{0{,}4} = \sim 10^{0}.$$

L'expérience montre que, à 20°3, l'écart est déjà voisin de 5 o/o.

D'après la théorie de Langevin, les écarts initiaux doivent dépendre du champ suivant une loi que l'on peut écrire, en première approximation, sous la forme ci-dessous : (1).

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + A \frac{H^2}{5R . T}$$

Les écarts expérimentaux sont, au contraire, tout à fait indépendants du champ (Kamerlingh Onnes et Perrier. *Comm. Leiden*, n° 122, p. 9).

Troisième catégorie. — Il reste enfin un certain nombre de substances pour lesquelles le coefficient d'aimantation croît plus vite, à température descendante, que ne le voudrait la loi de Weiss. Elles paraissent être moins nombreuses que celles de la deuxième catégorie; elles sont assez rares pour que les théoriciens qui se sont occupés de la question aient cru pouvoir les laisser de côté. Leur existence ne peut cependant pas être mise en doute. On peut citer entre autres :

(1) A désigne le poids atomique de la substance.

1° Le palladium métallique (1);

2° Le sulfate ferreux anhydre (2 ;

3° Le sulfate ferreux ammoniacal;

4° La sidérose orientée avec son axe principal perpendiculaire au champ.

Le palladium suit la loi de Weiss dans un intervalle de température très étendu (de 170° C. à 760° C. au moins) ainsi

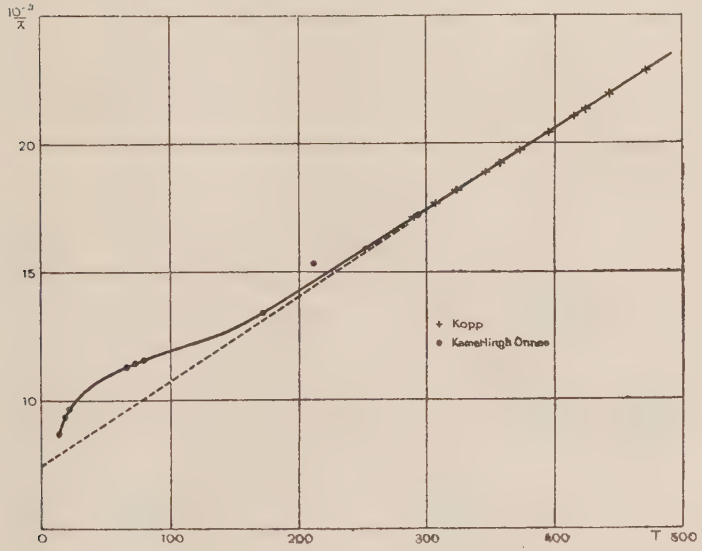

Figure 11.

que l'ont montré les expériences de Kopp. Dès la température ordinaire commencent à se manifester de légers écarts de la deuxième catégorie (la courbe des inverses tourne sa concavité vers le haut).

La région des basses températures a été étudiée par Kamerlingh Onnes et Oosterhuis; leurs mesures, qui n'ambition-

(1) Kamerlingh Onnes et Oosterhuis. *Comm. Leiden*, n° 139.
(2) Kamerlingh Onnes et Oosterhuis. *Comm. Leiden*, n° 129.

nent pas une très grande précision, se raccordent aussi bien qu'on peut le désirer avec celles de Kopp à la température ordinaire. Les courbes des deux groupes d'expérimentateurs sont dans le prolongement l'une de l'autre et les valeurs de χ à 18° coïncident dans la limite de précision des expériences (fig. 11).

La courbe des inverses, pour les basses températures, est reproduite dans la figure ci-dessus. La droite en pointillé représente le prolongement de la droite trouvée par Kopp aux températures élevées. Pour tracer cette courbe à partir des résultats de Leyde, on a tenu compte du diamagnétisme du palladium en ajoutant aux coefficients d'aimantation le nombre $\chi_D = 0{,}54.10^{-6}$ qui, d'après Kopp, exprime ce diamagnétisme.

La figure montre que les écarts restent du type deuxième catégorie jusque vers 100° abs. A cette température la courbe présente une inflexion puis prend nettement le type « troisième catégorie » avec sa concavité tournée vers le bas.

Pour le sulfate ferreux anhydre les écarts se présentent dans l'ordre inverse : la courbe des $1/\chi$ s'écarte d'abord vers le bas de la droite des hautes températures, puis la traverse, et manifeste enfin des écarts de la deuxième catégorie.

Ces deux exemples suffisent à montrer : 1° qu'il peut y avoir des courbes expérimentales des inverses à concavité tournée vers le bas ; 2° qu'un corps peut parfaitement passer de la 2e catégorie à la 3e ou inversement quand la température baisse. Les deux genres d'écarts paraissent donc se rattacher à une cause unique.

La théorie des quanta donne une bonne image des variations des chaleurs spécifiques des solides en fonction de la température et, en particulier aux très basses températures. Divers auteurs (1) ont pensé que cette même théorie permet-

(1) Oosterhuis. *Comm. Leiden*, suppl. n° 31 to nos 133-134, 1913 ; Keesom. *Comm. Leiden*, suppl. n° 32 to nos 133-134, 1913 ; Gans. *Ann. der Phys.*, 50, p. 163, 1916 ; Reiche. *Ann. der Phys.*, 54, p. 401, 1917 ; Smekal. *Ann. der Phys.*, IV, 57, p. 376, 1918.

trait d'expliquer les écarts à la loi de Weiss ; ils ont construit des théories du paramagnétisme sur cette nouvelle base.

La première en date est celle d'Oosterhuis ; elle repose sur l'hypothèse des quanta complétée par celle de l'existence d'une énergie au zéro absolu ; elle conduit, pour les températures élevées à une loi de la forme $\chi\,(t\text{-}\theta) = C$, dans laquelle C représente la constante de Curie, reliée au moment magnétique de la molécule par la relation habituelle $\sigma_m^2 = 3RC_m$. La constante θ est négative ; elle dépend du moment d'inertie de la molécule et varie en sens inverse de celui-ci. Pour les grosses molécules θ serait voisin de zéro. A basse température les écarts à la loi de Weiss prévus par cette théorie sont toujours de la 2e catégorie. La courbe des inverses tourne toujours sa concavité vers le haut. Le coefficient d'aimantation au zéro absolu dépend du moment d'inertie de la molécule.

Keesom a repris la théorie d'Oosterhuis et l'a étendue aux ferromagnétiques en y introduisant le champ moléculaire. Il arrive ainsi à rendre compte des écarts qui existent dans la région α entre la courbe théorique des variations de la saturation en fonction de la température et les résultats expérimentaux. Il interprète, de même, dans la région β, la courbure que présente parfois la ligne des inverses au voisinage du point de Curie (en particulier pour le nickel).

Les théories de Reiche et de Smekal, qui sont les dernières en date, paraissent plus conformes que les précédentes aux idées modernes sur les quanta et, en particulier à celles de Sommerfeld.

Leurs résultats essentiels restent les mêmes : loi de Weiss aux températures élevées ; point θ apparent négatif d'autant plus éloigné du zéro absolu que le moment d'inertie de la molécule est plus petit ; courbes convexes vers l'axe des T avec écarts à la loi de Weiss d'autant plus grands que le moment d'inertie est plus faible.

Ces théories permettent de représenter quantitativement les

résultats expérimentaux de Kamerlingh Onnes et Oosterhuis pour deux ou trois substances — sulfate de manganèse anhydre et sulfate ferreux hydraté entre autres. Mais on peut leur adresser deux très graves reproches :

1° Elles font prévoir exclusivement des écarts de la 2e catégorie ; il faut chercher une cause foncièrement différente à ceux de la troisième.

2° Elles font dépendre d'une même grandeur moléculaire (moment d'inertie) la position du point θ et la grandeur des écarts, ce qui paraît incompatible avec plusieurs faits expérimentaux bien établis. Par exemple le platine et l'oxygène liquide ont un θ négatif relativement élevé ; ils suivent cependant la loi de Weiss sans trace d'écart jusqu'à très basse température. Pour le platine, en particulier $\theta = -269°$; les inverses se placent rigoureusement sur une droite jusqu'à 14° K. (voir le tableau p. 68).

Pour ces deux substances, il serait nécessaire, si l'on s'en tenait aux quanta, de compléter la théorie par l'introduction des champs moléculaires négatifs : la 3e catégorie resterait toujours en suspens. Son existence ne fait cependant aucun doute ; ses caractères conduisent à penser qu'il n'y a aucune différence profonde entre les deux genres d'écarts, et qu'il convient de les rattacher à la même cause.

Il est nécessaire pour interpréter les différents écarts, d'introduire un nouvel élément dans les théories quelles qu'elles soient, indépendamment de toute question énergétique.

Les actions cristallines. — La théorie de Langevin et les théories quantistes sont faites pour un gaz c'est-à-dire qu'elles laissent de côté les actions mutuelles entre molécules. Cependant on compare leurs résultats avec ceux de mesures faites à très basse température, sur des *solides* ; il n'est pas étonnant que les expériences fournissent quelques faits non prévus par la théorie.

C'est en introduisant de façon systématique les actions

mutuelles que l'on peut espérer comprendre ce qui se passe à très basse température.

Dans la théorie du ferromagnétisme de Weiss, les actions mutuelles entre molécules jouent un rôle fondamental. Elles interviennent de deux façons :

1° Sous forme de champs moléculaires.

2° En tant que forces directrices maintenant les molécules orientées par rapport au réseau du cristal et jouant par suite un rôle important dans les phénomènes d'aimantation observés dans les champs faibles.

Il va sans dire que toute théorie complète du magnétisme ou même du paramagnétisme seulement devra tenir compte des actions du type « champs moléculaires » puisque ce sont elles qui conduisent au terme en θ de la loi de Weiss dans le cas des champs moléculaires positifs. Tout au plus, pourra-t-on se demander s'il est nécessaire d'introduire les champs moléculaires négatifs puisque l'énergie au zéro absolu donne une interprétation possible des θ négatifs.

De même il semble bien hasardeux de construire une théorie du paramagnétisme aux basses températures, théorie dont les résultats devront comprendre ceux de mesures exécutées exclusivement sur des substances à l'état solide, sans tenir aucun compte des orientations moléculaires d'origine cristalline. Il semble bien, en effet, qu'une orientation aussi importante que celle qui se manifeste à l'intérieur des cristaux, ne peut manquer de réagir sur une orientation faible, d'origine différente, comme celle qui est due au champ magnétique.

P. Weiss a attiré l'attention sur ce défaut de la théorie et a indiqué la voie à suivre pour tenir compte de l'orientation des molécules en milieu cristallin.

Dans le chapitre qui va suivre, je vais essayer de montrer que tous les écarts à la loi de Curie s'expliquent de façon simple, en admettant :

1° Que les molécules des solides paramagnétiques cristal-

lisés subissent de la part de leurs voisines des actions du type champ moléculaire.

2° Qu'elles possèdent une énergie potentielle, fonction de la direction, due au fait que le milieu est cristallisé.

L'analyse qui suit ne va pas sans préciser quelque peu les hypothèses faites sur l'énergie d'orientation. Weiss admet simplement qu'elle existe. Je serai obligé d'attribuer tour à tour diverses propriétés à une certaine fonction y qui dépend de cette énergie potentielle, et d'examiner dans chaque cas, les conséquences qui en résultent au point de vue du coefficient d'aimantation. La marche suivie et les résultats obtenus mettent bien en évidence le rôle joué par les actions cristallines. Mais on peut envisager la question à un autre point de vue. Comparant les résultats auxquels conduisent les diverses hypothèses faites sur la fonction y avec les faits expérimentaux, on peut choisir entre ces hypothèses et obtenir par là de précieuses données sur les variations de l'orientation des molécules dans un cristal, en fonction de la température.

Dans la tentative d'explication que je vais développer, les points de départ sont donc les suivants :

1° En ce qui concerne le côté énergétique de la question : théorie cinétique classique et force vive d'agitation proportionnelle à la température.

2° Actions du type « champ moléculaire ». Le champ moléculaire est égal à $n\sigma$, la constante n ayant des valeurs différentes suivant la direction envisagée dans le cristal et ces valeurs pouvant être positives ou négatives (1). Dans les calculs

(1) Il semble parfaitement légitime d'admettre l'existence de champs moléculaires *négatifs* pour interpréter le fait qu'un grand nombre de substances suivent la loi de Curie généralisée avec des θ négatifs. Il y a, en effet, continuité parfaite dans la série des corps à θ positifs et à θ négatifs. Un même corps présente parfois des θ des deux signes dans deux régions de températures voisines.

On peut remarquer de plus que les champs moléculaires n'étant sûrement pas d'origine magnétique, il n'y a aucune raison

qui vont suivre interviendront les 3 valeurs n_1, n_2 et n_3 que prend n suivant les 3 axes principaux.

3° Actions cristallines s'introduisant suivant l'hypothèse de Weiss, sous la forme d'une énergie potentielle, fonction de la direction de la molécule par rapport aux axes du réseau.

On peut se demander jusqu'à quel point il y a réellement indépendance entre les actions cristallines et les champs moléculaires. Convient-il bien de tenir compte séparément de ces deux espèces d'action ? Ne possèdent-elles pas une seule et même origine ?

Les raisons qui conduisent à les considérer comme effectivement distinctes sont les suivantes :

Les champs moléculaires existent dans des milieux non cristallisés, où l'on ne peut mettre en évidence aucune tendance à l'orientation, aucune action mutuelle directrice en l'absence d'un champ magnétique. Comme exemple de tels milieux ou l'existence de champs moléculaires a été établie, on peut citer les mélanges d'azote et d'oxygène liquides, les solutions concentrées de sels ferreux ; il paraît à peu près certain que l'oxygène gazeux fortement comprimé se trouve dans le même cas (1).

Réciproquement, il existe des substances parfaitement cristallisées dans lesquelles il n'y a pas de champ moléculaire, c'est le cas du sulfate de gadolinium (orthorhombique). Champs moléculaires et actions cristallines varient dans le même sens, avec la distance des molécules ; mais tandis que les champs moléculaires dépendent exclusivement des atomes magnétiques, les actions cristallines résultent vraisemblablement des influences mutuelles de tous les atomes présents.

pour qu'ils favorisent une orientation déjà commencée plutôt qu'ils ne la gênent.

(1) Les résultats de Kamerlingh Onnes et Oosterhuis sur l'oxygène gazeux comprimé à 100 atm. à température ordinaire, s'interprètent mieux en admettant $\theta = -5°$ qu'en admettant la loi de Curie restreinte avec $\theta = 0$. (*Comm. Leiden*, n° 134, 1913).

Enfin il n'y a pas de raison d'admettre que les deux genres d'action varient suivant la même loi en fonction des distances entre atomes.

Ces diverses raisons ont conduit à admettre dans la suite l'indépendance absolue des actions cristallines et des champs moléculaires.

La première et la troisième de ces hypothèses ayant déjà servi de base à la théorie de P. Weiss [1] sur l'aimantation des cristaux paramagnétiques, il suffira, pour arriver au résultat actuellement cherché, de généraliser cette théorie en y introduisant les champs moléculaires.

Je rappelle donc les grandes lignes de cette théorie.

On suppose que les atomes sont « disposés suivant les nœuds d'un réseau et soumis quand à leur orientation à l'agitation thermique. A chaque orientation d'un aimant atomique correspond une énergie potentielle W. On applique au cristal ainsi schématisé un raisonnement analogue à celui qui a conduit Langevin à la théorie du paramagnétisme des gaz ».

En désignant par α l'angle que fait un moment magnétique moléculaire avec le champ H ; par $d\omega$ l'élément d'angle solide et par R la constante des gaz, on trouve pour l'aimantation spécifique σ à la température T l'expression :

$$(1) \qquad \sigma = \frac{3CH}{T} \frac{\int e^{-\frac{W}{RT}} \cos^2 \alpha d\omega}{\int e^{-\frac{W}{RT}} d\omega}$$

dans laquelle C représente la constante de Curie que posséderait la substance à l'état gazeux.

Cette relation suppose que l'aimantation s'annule avec le champ. Le cristal est magnétiquement neutre lorsqu'aucun champ n'agit sur lui.

Ainsi que le fait remarquer P. Weiss le rapport des deux

[1] P. Weiss, *C. R.*, t. CLVI, p. 1674, 1913.

intégrales est la valeur moyenne que présente $\cos^2\alpha$ pour toutes les molécules.

L'équation (1) conduit au résultat suivant qui est extrêmement important : si le champ moléculaire est nul, la moyenne des coefficients d'aimantation observés dans 3 directions rectangulaires obéit à la loi de Curie.

Le coefficient d'aimantation moyen mesuré sur une substance isotrope par compensation (métal, poudre cristalline) devra donc suivre cette loi.

Les mêmes résultats persistent si l'on introduit un champ moléculaire indépendant de la direction.

L'équation (1) montre que le coefficient d'aimantation observé suivant une direction déterminée ne suivra pas, en général, la loi de Curie, même s'il n'y a pas de champ moléculaire.

Envisageons maintenant les 3 directions principales du cristal. Designons les quantités qui se rapportent à chacune d'elles par les indices 1, 2 et 3.

Nous aurons, en appelant y_1, y_2, y_3 les rapports des intégrales de l'équation (1) :

$$y = \frac{\int e^{-\frac{W}{RT}} \cos^2\alpha \, d\omega}{\int e^{-\frac{W}{RT}} \, d\omega}$$

pris successivement pour les 3 directions principales.

$$(2) \qquad \begin{cases} \sigma_1 = \dfrac{3CH}{T} y_1 \\ \sigma_2 = \dfrac{3CH}{T} y_2 \\ \sigma_3 = \dfrac{3CH}{T} y_3 \end{cases}$$

Avec la relation immédiate :

$$(3) \qquad y_1 + y_2 + y_3 = 1$$

introduisons les champs moléculaires ; ils seront définis par

trois coefficients n_1, n_2, n_3 relatifs aux trois directions principales.

Il faudra remplacer dans les équations (2) le champ extérieur H par le champ total. On aura donc :

$$(3\ bis)\qquad \begin{cases} \sigma_1 = \dfrac{3C}{T}(H + n_1\sigma_1)y_1 \\ \sigma_2 = \dfrac{3C}{T}(H + n_2\sigma_2)y_2 \\ \sigma_3 = \dfrac{3C}{T}(H + n_3\sigma_3)y_3 \end{cases}$$

On en déduit facilement l'expression des coefficients d'aimantation principaux $\chi = \dfrac{\sigma}{H}$:

$$(4)\qquad \begin{cases} \chi_1 = \dfrac{3Cy_1}{T - 3n_1Cy_1} \\ \chi_2 = \dfrac{3Cy_2}{T - 3n_2Cy_2} \\ \chi_3 = \dfrac{3Cy_3}{T - 3n_3Cy_3} \end{cases}$$

On peut utiliser ces relations soit pour étudier isolément chacun des coefficients d'aimantation principaux soit pour déterminer le coefficient moyen d'aimantation.

Je désignerai dans la suite par *coefficient moyen d'aimantation* le coefficient d'aimantation que donneraient des mesures effectuées sur une substance isotrope par compensation, telle qu'une poudre cristalline, dans laquelle les cristaux élémentaires seraient extrêmement nombreux et répartis de façon égale suivant toutes les directions. C'est le coefficient moyen d'aimantation que l'on mesure dans la plupart des cas ; ce sont ses variations thermiques qui présentent les écarts à la loi de Curie dont il a été question au début de ce chapitre. Il est facile de démontrer que le coefficient moyen χ_m peut être calculé (1) par la relation :

$$(5)\qquad \chi_m = \frac{\chi_1 + \chi_2 + \chi_3}{3}$$

(1) Prenons, en effet, pour axes les trois directions principales. Soient λ, μ, ν les cosinus directeurs du champ H par rapport à

Pour une substance cristallisant dans le système cubique on aurait :

$$n_1 = n_2 = n_3 = n \qquad y_1 = y_2 = y_3 = \frac{1}{3} \qquad \chi_1 = \chi_2 = \chi_3 = \frac{C}{T - nC}$$

par suite :

$$\chi_m = \frac{C}{T - nC}.$$

Le coefficient moyen d'aimantation obéirait à la loi de Curie.

Avant d'aborder l'étude du coefficient *moyen* d'aimanta-

ces axes. Les composantes λH, μH et νH produisent les aimantations :

$$\chi_1 \lambda H, \qquad \chi_2 \mu H, \qquad \chi_3 \nu H$$

qui donnent, projetées sur la direction du champ :

$$\chi_1 \lambda^2 H, \qquad \chi_2 \mu^2 H, \qquad \chi_3 \nu^2 H.$$

Donc le coefficient d'aimantation χ dans la direction du champ, s'exprime au moyen des coefficients principaux, par :

$$\chi = \lambda^2 \chi_1 + \mu^2 \chi_2 + \nu^2 \chi_3.$$

Soient maintenant les trois directions du champ :

$$\lambda_1, \mu_1, \nu_1 ; \qquad \lambda_2, \mu_2, \nu_2 ; \qquad \lambda_3, \mu_3, \nu_3$$

la moyenne des coefficients dans ces trois directions sera :

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)\chi_1 + \frac{1}{3}(\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2)\chi_2 + \\ + \frac{1}{3}(\nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^2)\chi_3.$$

et, si ces trois directions sont rectangulaires :

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3).$$

Remarques. — I. — Le champ dans la première direction λ_1, μ_1, ν_1 produit aussi une aimantation transversale, soit : dans la deuxième direction λ_2, μ_2, ν_2 :

$$(\chi_1 \lambda_1 \lambda_2 + \chi_2 \mu_1 \mu_2 + \chi_3 \nu_1 \nu_2) H$$

et dans la troisième direction λ_3, μ_3, ν_3 :

$$(\chi_1 \lambda_1 \lambda_3 + \chi_2 \mu_1 \mu_3 + \chi_3 \nu_1 \nu_3) H.$$

De même le champ, dans la deuxième direction λ_2, μ_2, ν_2 produit une aimantation transversale dans la première :

$$(\chi_1 \lambda_2 \lambda_1 + \chi_2 \mu_2 \mu_1 + \chi_3 \nu_2 \nu_1) H$$

et dans la troisième :

$$(\chi_1 \lambda_2 \lambda_3 + \chi_2 \mu_2 \mu_3 + \chi_3 \nu_2 \nu_3) H.$$

tion dans le cas général, je ferai celle des coefficients principaux.

Comme les résultats expérimentaux sont habituellement représentés, pour la commodité de la comparaison avec la

Enfin le champ, dans la troisième, produit une aimantation transversale dans la première :

$$(\chi_1\lambda_3\lambda_1 + \chi_2\mu_3\mu_1 + \chi_3\nu_3\nu_1)\mathrm{H}$$

et dans la seconde :

$$(\chi_1\lambda_3\lambda_2 + \chi_2\mu_3\mu_2 + \chi_3\nu_3\nu_2)\mathrm{H}.$$

La somme de toutes ces aimantations transversales est nulle si les trois directions du champ sont rectangulaires, car alors :

$$\lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3 + \lambda_2\lambda_3 = 0, \text{ etc.}$$

II. — Soient m_x, m_y et m_z les composantes du moment magnétique par rapport aux trois axes définis par la figure 12.

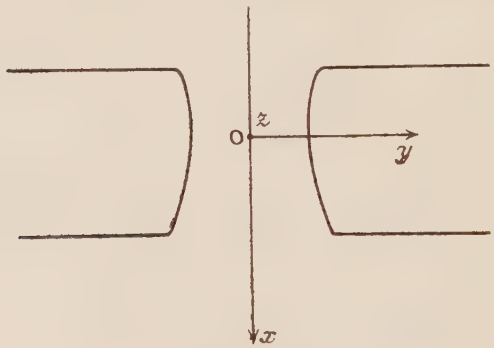

Figure 12.

L'appareil de mesures donne :

$$m_x\frac{\partial \mathrm{H}_x}{\partial x} + m_y\frac{\partial \mathrm{H}_y}{\partial x} + m_z\frac{\partial \mathrm{H}_z}{\partial x},$$

force parallèle à la direction ox. Dans le cas des substances isotropes m_y seul diffère de zéro $m_x = 0$, $m_z = 0$, il reste donc :

$$m_y\frac{\partial \mathrm{H}_y}{\partial x}.$$

Mais dans le cas des cristaux on mesure autre chose ; en effet, ni m_x, ni m_z ne sont nuls.

Dans le mélange comportant toutes les orientations les aimantations transversales sont nulles, donc le terme provenant de :

loi de Weiss, en portant les inverses des coefficients en ordonnées et les températures en abscisses, il est préférable d'étudier directement ici les inverses des coefficients d'aimantation au lieu de ces quantités elles-mêmes. En posant alors :

$$\lambda_1 = \frac{1}{\chi_1}$$

il s'agira d'étudier les variations en fonction de la température, de la quantité :

$$\lambda_1 = \frac{T}{3Cy_1} - n_1$$

et des deux autres quantités analogues λ_2 et λ_3.

Il est bien évident que pour pousser à fond cette étude il faudrait faire une hypothèse précise sur les variations de la quantité y avec la température. Partant d'une valeur comprise entre zéro et 1, au zéro absolu, cette quantité tend vers $\frac{1}{3}$ par suite de l'agitation thermique quand la tempéra-

$$m_y \frac{\partial H_y}{\partial r}$$

subsiste seul.

Dans le cas d'*un cristal unique orienté* on aura encore $m_x = 0$ et $m_z = 0$ si l'une des directions principales coïncide avec oy.

D'une manière générale, si l'on fait intervenir le fait que le plan de l'appareil qui contient l'axe des x et celui des z est un plan de symétrie, le champ est perpendiculaire à ce plan, donc constamment :

$$H_x = 0 \qquad H_z = 0.$$

Cela n'est vrai que si l'appareil est exactement construit et n'est vrai que pour les portions de la substance qui sont dans le plan de symétrie. Alors, même pour un cristal isolé, orienté d'une manière quelconque, l'appareil mesure :

$$m_y \frac{\partial H_y}{\partial x},$$

c'est-à-dire le moment magnétique projeté sur la direction du champ, c'est-à-dire la quantité utilisée ci-dessus.

Il n'est plus nécessaire alors d'invoquer la compensation des aimantations transversales par la moyenne,

ure s'élève indéfiniment ; à haute température, en effet, les mouvements de rotation deviennent assez amples et assez vifs pour que la valeur moyenne de $\cos^2 \alpha$ se rapproche de ce qu'elle serait dans un gaz, c'est-à-dire $\frac{1}{3}$. Mais les phénomènes qui dépendent de l'orientation de la molécule dans le cristal (la biréfringence, par exemple) n'ont pas été étudiés de façon assez précise aux diverses températures pour pouvoir suggérer la loi de variation de y en fonction de T.

Sans faire d'hypothèse précise sur cette loi, j'étudierai dans la suite deux types de variations bien caractéristiques ; dans

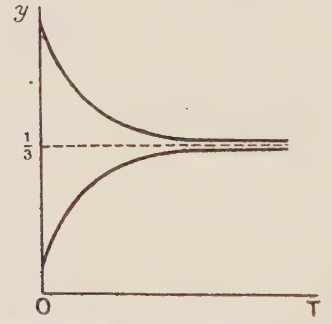

Figure 13.

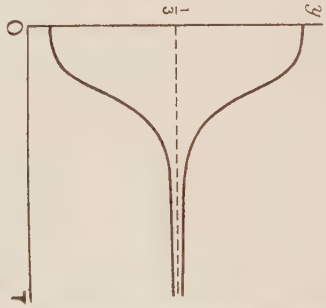

Figure 14.

le premier type y variera de façon uniforme de sa valeur au zéro absolu que j'appellerai a ($0 < a < 1$) jusqu'à $\frac{1}{3}$; la variation sera une croissance si a est inférieur à $\frac{1}{3}$, une diminution si a est plus grand que cette quantité. La courbe représentant cette variation aura en gros la forme tracée figure 13. Elle ne possède pas de point d'inflexion.

Dans le deuxième type, y, partant de sa valeur a, commence par varier très lentement, puis présente une région à variation rapide, après laquelle sa valeur est déjà voisine

de $\frac{1}{3}$ et tend lentement vers $\frac{1}{3}$. La figure 14 représente des variations de ce type.

La possibilité de telles variations est suggérée par la théorie que J.-J. Thomson a donné des phénomènes de supraconduction.

Elles correspondraient à une sorte de saturation dans l'orientation des molécules, saturation dont le mécanisme pourrait être analogue à celui de l'aimantation sous l'influence de champs moléculaires, mais qui n'entraînerait pas la direction uniforme des moments. A. Perrier a envisagé déjà la possibilité de saturations (1) analogues.

Pour préciser davantage, les courbes du premier type

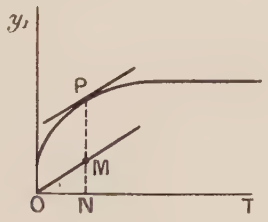

Figure 15.

n'admettent pas de tangente passant par l'origine des axes.

Les courbes du second type admettent, au contraire, au moins une tangente passant par l'origine (dans le cas de $a < \frac{1}{3}$). La suite de la discussion montrera l'importance de cette distinction.

Courbes y_1 du premier type :

La dérivée de λ_1 a pour expression :

$$\lambda'_1 = \frac{1}{3Cy_1^2}(y_1 - Ty'_1).$$

Dans la figure 15, pour une valeur de T, égale à ON, les

(1) A. Perrier. *Arch. Sciences phys. et nat.*, t. XLV, p. 92, 1918.

quantités y_1 et Ty'_1 sont représentées respectivement par NP et NM. Tant que la courbe n'admettra aucune tangente passant par l'origine λ'_1 ne pourra pas s'annuler et conservera une valeur positive. La figure 6 correspond à $y < \frac{1}{3}$; mais la même conclusion s'applique évidemment au cas de $y > \frac{1}{3}$ puisqu'alors y' est toujours négatif.

Pour aller plus loin il faut envisager successivement les deux cas où, dans la direction considérée y est inférieur à $\frac{1}{3}$ ou bien supérieur à cette quantité.

1° $$y_1 < \frac{1}{3}.$$

La courbe :

(8) $$\lambda_1 = \frac{T}{3C y_1} - n_1$$

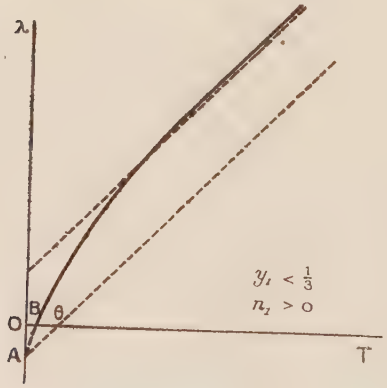

Figure 16.

reste toute entière au-dessus de la droite de Weiss :

(9) $$\lambda = \frac{T}{C} - n_1.$$

Cette droite est tracée en pointillé dans la figure 16.

La courbe coupe l'axe des λ au même point que la droite.

$$A \begin{cases} T = 0 \\ \lambda = -n_1 \end{cases}$$

en ce point le coefficient angulaire de sa tangente $\lambda'_1 = \frac{1}{3cy_1}$ est supérieur à celui de la droite.

Son point d'intersection avec l'axe des T :

$$B \begin{cases} \lambda_1 = 0 \\ T = 3Cn_1y_1 \end{cases}$$

est évidemment compris entre o et θ, θ étant le point d'intersection de la droite avec l'axe des T. Elle admet une direction asymptotique parallèle à la droite.

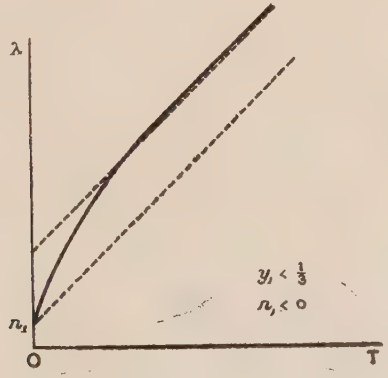

Figure 17.

On ne peut trouver l'asymptote elle-même qu'en se donnant la loi suivant laquelle y_1 tend vers $\frac{1}{3}$ à haute température.

Si l'on suppose, par exemple, que $\frac{1}{3} - y_1$ tend vers zéro comme $\frac{b_1}{T}$, b_1 étant une constante positive, l'asymptote a pour

ordonnée à l'origine $\frac{3b_1}{C} - n_1$; la courbe est au-dessus de son asymptote La courbe de la figure 16 correspond à ce cas. Son allure générale est imposée par les données qui précèdent.

Si n_1 était négatif au lieu d'être positif comme on l'a supposé jusqu'ici, la courbe subirait simplement une translation parallèle à l'axe des λ, dirigée vers le haut (fig. 17).

2° $y > \frac{1}{3}$.

La courbe se trouve ici toute entière *au-dessous* de la droite de Weiss ; elle coupe l'axe des T au delà du point 0 correspondant à cette droite ; elle est, au point d'intersection, moins inclinée que la droite. En ce qui concerne son

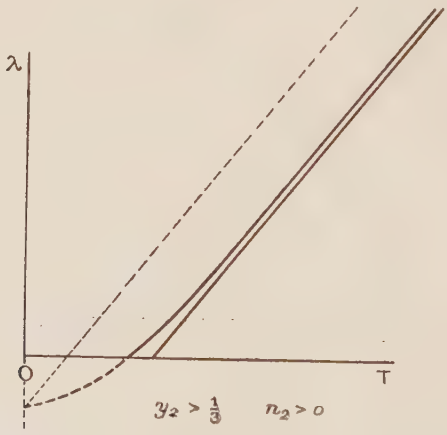

Figure 18.

asymptote il n'y a rien de changé. On a donc les formes générales représentées par les figures 18 ou 19 suivant que le champ moléculaire est positif ou négatif.

Courbes y du second type :

a) $$y_1 < \frac{1}{3}.$$

La figure 20 montre que la dérivée de λ_1 donnée par l'équation :

(7) $$\lambda'_1 = \frac{1}{3Cy_1^2}(y_1 - Ty'_1)$$

s'annule pour les deux valeurs de T correspondant aux points *b* et *c*. Ce sont les abscisses des points de contact de la courbe des *y* avec les tangentes que l'on peut lui mener de l'origine. La dérivée, positive pour T = 0, est négative pour les valeurs de T comprises entre *ob* et *oc*.

Quand la température s'élève à partir de zéro, λ_1 passe par un maximum, puis par un minimum. Rien n'étant changé

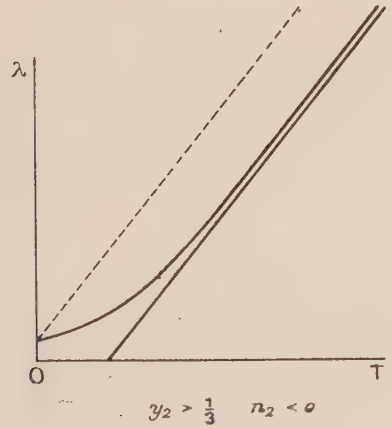

Figure 19.

en ce qui concerne les asymptotes ni l'ordonnée à l'origine, on est conduit à une courbe de la forme suivante (fig. 21) :

On peut l'interpréter de façon assez simple : à basse tem-

pérature les molécules sont orientées « à saturation » par les phénomènes cristallins et cela dans des directions défavorables à l'aimantation Quand la température s'élève y_1 garde d'abord une valeur sensiblement constante ; le coefficient d'aimantation diminue à peu près suivant la loi de Weiss

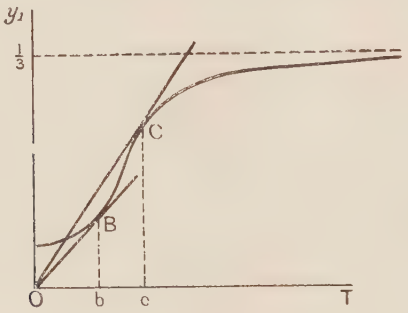

Figure 20.

mais avec une constante de Curie plus faible que celle des hautes températures.

Dans la région *bc* (fig. 20) les molécules sont brusquement libérées ; l'aimantation peut croître malgré l'élévation de la température.

b) $$y_1 > \frac{1}{3}.$$

La dérivée de λ ne s'annule plus mais y_1 restant encore sensiblement constant au voisinage du zéro absolu, λ commence par varier linéairement en fonction de T avec un coefficient angulaire plus faible que celui de la droite de Weiss. Les variations de λ prennent l'aspect suivant (fig. 22) :

Dans le cas présent, aussi bien que dans le précédent, il suffirait de faire subir une translation convenable à la courbe parallèlement à l'axe des λ pour obtenir les figures correspondant au cas de n positif.

Coefficient moyen d'aimantation. — Il a même valeur

que la moyenne des trois coefficients d'aimantation principaux (p. 104) :

$$\chi_m = \frac{\chi_1 + \chi_2 + \chi_3}{3}.$$

Son inverse λ_m a pour expression :

$$(9) \qquad \lambda_m = \frac{1}{C} \frac{1}{\dfrac{y_1}{T - 3y_1\theta_1} + \dfrac{y_2}{T - 3y_2\theta_2} + \dfrac{y_3}{T - 3y_3\theta_3}}$$

dans laquelle on a posé $\theta_1 = Cn_1$, etc.

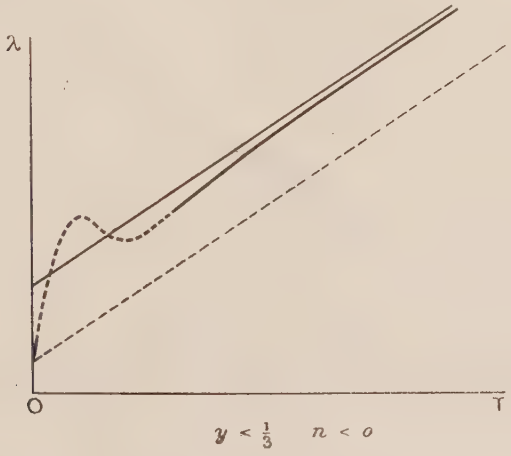

Figure 21.

Températures élevées. — Pour les grandes valeurs de T, le développement de λ_m donne la loi de Weiss :

$$(10) \qquad C\chi_m = T - \frac{\theta_1 + \theta_2 + \theta_3}{3}$$

toujours avec la constante de Curie C que prendrait la substance si elle était à l'état gazeux et avec un θ égal à la moyenne des θ principaux.

A plus basse température il y aura des écarts à la loi linéaire. Il est important de montrer que les hypothèses fai-

tes permettent de prévoir des écarts initiaux soit dans un sens, soit dans l'autre, suivant que les actions cristallines ou les champs moléculaires commencent par prédominer lorsque la température baisse.

Posons :

$$y_1 = \frac{1}{3} + \varepsilon_1, \qquad y_2 = \frac{1}{3} + \varepsilon_2, \qquad y_3 = \frac{1}{3} + \varepsilon_3.$$

La relation $y_1 + y_2 + y_3 = 1$ exige que $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 0$.

$y > \frac{1}{3}$ $n < o$

Figure 22.

Si l'on suppose la température assez élevée on peut développer l'équation (9) (p. 115) de la façon suivante :

$$(11) \quad C\lambda_m = T - \frac{\theta_1 + \theta_2 + \theta_3}{3} - 2(\varepsilon_1\theta_1 + \varepsilon_2\theta_2 + \varepsilon_3\theta_3) - \\ - \frac{1}{9}\frac{(\theta_1 - \theta_2)^2 + (\theta_2 - \theta_3)^2 + (\theta_3 - \theta_1)^2}{T}$$

les termes suivants étant en ε^2 ou en $\frac{1}{T^2}$.

Le premier terme de l'écart $-2(\varepsilon_1\theta_1 + \varepsilon_2\theta_2 + \varepsilon_3\theta_3)$ dépend à la fois des champs moléculaires et des actions cristallines. Il peut être positif ou négatif.

Au contraire le second terme ne dépend que des champs moléculaires, il est toujours négatif. Il suffit qu'un solide possède un champ moléculaire anisotrope pour que son coefficient moyen d'aimantation varie plus rapidement que ne le voudrait la loi de Weiss.

La courbe de variation des λ_m. dans le cas où les champs moléculaires existeraient seuls aurait la forme représentée par la figure 23. Dans cette figure on a supposé que θ_1 est le plus élevé des trois points de Curie ; θ désigne la quantité :

$$\frac{\theta_1 + \theta_2 + \theta_3}{3}.$$

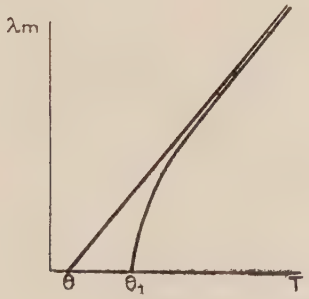

Figure 23.

Les deux premiers termes de l'écart pouvant être négatifs, il est bien certain que l'écart initial pourra lui-même être négatif.

La courbe restera *au-dessous* de son asymptote ; elle appartiendra à la troisième catégorie.

Pour que l'écart total soit de la troisième catégorie, il n'est pas nécessaire que le premier terme lui-même soit négatif ; il peut être positif et inférieur au second. On peut se représenter que les substances ferromagnétiques à forte anisotropie présenteront facilement des écarts de ce genre dans la région β. Leurs points de Curie sont souvent très élevés et comme on a admis l'indépendance complète des champs moléculaires et

des actions cristallines, on peut considérer ces dernières comme très faibles aux températures supérieures à θ.

Les substances à champs moléculaires élevés et fortement anisotropes se rangeront, en général, dans la troisième catégorie.

Écarts de la deuxième catégorie. — Si l'on veut que la courbe des λ_m commence par passer au-dessus de son asymptote, il faut que le troisième terme de l'équation (11) soit positif et supérieur au quatrième terme.

Cela exige d'abord que les θ soient peu différents les uns des autres. Il faut ensuite que la quantité $\varepsilon_1\theta_1 + \varepsilon_2\theta_2 + \varepsilon_3\theta_3$ soit négative. Elle pourra le devenir par exemple si le plus grand des ε est associé au plus grand des θ supposé négatif. Il n'y a aucune objection de principe à supposer que ε est positif et supérieur aux autres ε, tandis que θ, est en valeur absolue le plus grand des θ supposés négatifs.

On peut donc admettre sans contradiction qu'il existera des écarts initiaux de la deuxième catégorie.

Il est très probable que ces conditions se trouvent réalisées dans certains sels paramagnétiques contenant de l'eau de cristallisation. Les champs moléculaires y sont faibles et souvent peu variables avec la direction. L'influence du terme

$$\frac{1}{6}\left(\frac{(\theta_1-\theta_2)^2+(\theta_2-\theta_3)^2+(\theta_3-\theta_1)^2}{T}\right)$$

peut parfaitement y demeurer insensible jusque vers 50° absolu.

Basses températures :

Champs moléculaires négatifs. — Pour T = 0 on trouve :

$$\Theta_m = -\frac{3}{\frac{1}{\theta_1}+\frac{1}{\theta_2}+\frac{1}{\theta_3}}$$

La droite des températures élevées donnerait pour T = 0

$$\Theta_m = -\frac{\theta_1+\theta_2+\theta_3}{3}$$

On démontre facilement que la deuxième expression de $C\lambda_m$ est toujours supérieure à la première (1). *La courbe des* λ_m *a une ordonnée à l'origine plus petite que celle de la droite.*

On peut établir, en second lieu, que le coefficient angulaire de la courbe des λ_m, *au zéro absolu, est plus grand que celui de la droite* (2).

(1) L'inégalité :

$$\frac{\theta_1+\theta_2+\theta_3}{3} \geqslant \frac{3}{\frac{1}{\theta_1}+\frac{1}{\theta_2}+\frac{1}{\theta_3}}$$

se met facilement sous la forme :

$$\frac{\theta_1}{\theta_2}+\frac{\theta_2}{\theta_1}+\frac{\theta_2}{\theta_3}+\frac{\theta_3}{\theta_2}+\frac{\theta_1}{\theta_3}+\frac{\theta_3}{\theta_1} \geqslant 6$$

Le premier membre est une somme de termes dont le produit est constant ; il est minimum lorsque ces termes sont égaux entre eux ; sa valeur est alors égale à 6.

(2) La dérivée de λ_m a pour valeur au zéro absolu :

$$\left(\lambda'_m\right)_{T=0} = \frac{1}{C}\,\frac{\frac{1}{y_1\theta_1^2}+\frac{1}{y_2\theta_2^2}+\frac{1}{y_3\theta_3^2}}{\left(\frac{1}{\theta_1}+\frac{1}{\theta_2}+\frac{1}{\theta_3}\right)^2}$$

Il s'agit d'établir que cette quantité est au moins égale à $\frac{1}{C}$.

La démonstration est facile dans le cas où $y_1=y_2=y_3=\frac{1}{3}$.

La condition proposée s'exprime alors par l'inégalité

$$\frac{3}{\theta_1^2}+\frac{3}{\theta_2^2}+\frac{3}{\theta_3^2} \geqslant \left(\frac{1}{\theta_1}+\frac{1}{\theta_2}+\frac{1}{\theta_3}\right)^2$$

en développant le carré on la ramène à la forme :

$$\left(\frac{1}{\theta_1}-\frac{1}{\theta_2}\right)^2+\left(\frac{1}{\theta_2}-\frac{1}{\theta_3}\right)^2+\left(\frac{1}{\theta_3}-\frac{1}{\theta_1}\right)^2 \geqslant 0$$

qui montre qu'elle est toujours satisfaite.

On peut s'assurer que le sens de l'inégalité proposée subsiste lorsque les y sont différents de $\frac{1}{3}$. Il suffit pour cela de se rappeler que les y sont compris entre 0 et 1 et satisfont à la condition $y_1+y_2+y_3=1$. Tout se ramène à la résolution d'une inégalité du second degré.

Pour fixer l'allure de la courbe entre la région des températures élevées et le zéro absolu, il est nécessaire d'envisager successivement les deux types de variation déjà considérés pour les y en fonction de T.

1° Courbes y du premier type (fig. 13, p. 108).

L'inverse moyen de λ_m ne présente alors ni maximum ni minimum. La dérivée de λ_m a, en effet, pour numérateur l'expression :

$$(4) \qquad \frac{y_1 - \mathrm{T}y'_1}{\left(\mathrm{T} - 3y_1\theta_1\right)^2} + \frac{y_2 - \mathrm{T}y'_2}{\left(\mathrm{T} - 3y_2\theta_2\right)^2} + \frac{y_3 - \mathrm{T}y'_3}{\left(\mathrm{T} - 3y_3\theta_3\right)^2}$$

et pour dénominateur le carré de la quantité

$$\frac{y_1}{\mathrm{T} - 3y_1\theta_1} + \frac{y_2}{\mathrm{T} - 3y_2\theta_2} + \frac{y_3}{\mathrm{T} - 3y_3\theta_3}$$

qui ne s'annule pas lorsque les θ sont négatifs.

Les y appartenant au premier type, tous les termes du numérateur restent constamment positifs, la dérivée ne peut pas s'annuler.

Il est alors facile de se représenter les formes que pourra prendre la courbe des λ_m. On connaît, dans les divers cas par-

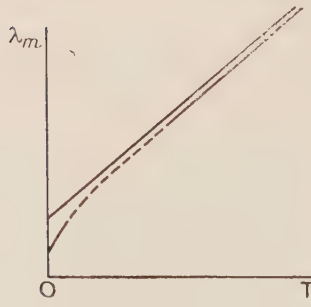

Figure 24.

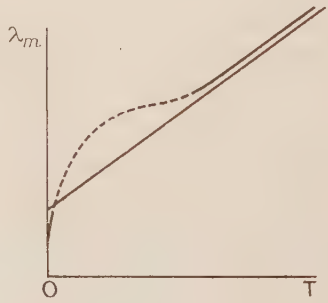

Figure 25.

ticuliers qui peuvent se présenter, la région des hautes températures et l'asymptote ; on se donne, pour définir le cas

particulier que l'on considère : 1° le sens de l'écart initial ; 2° la valeur des y au zéro absolu. Cette dernière donnée fixe l'inclinaison de la courbe au zéro absolu.

Les deux cas particuliers possibles sont représentés ci-dessous ; les portions connues de la courbe sont tracées en trait plein. La jonction entre celles-ci est faite en pointillé. On sait que dans la région tracée en pointillé il n'y a ni maximum ni minimum.

Dans la figure 24 l'écart initial est de la première catégorie.

Dans la figure 25 l'écart initial est de la deuxième.

2° Courbes y du second type.

La dérivée de λ_m a pour numérateur l'expression (4) son dénominateur se présente sous la forme d'un carré, il est donc toujours positif.

Par hypothèse l'une des trois quantités $y - Ty'$ s'annule pour deux valeurs de T. Supposons que ce soit la quantité affectée de l'indice 1, il peut arriver que la dérivée de λ_m qui est, en général, positive, s'annule et change de signe, pour deux valeurs de T, comprises entre les précédentes.

Cela se produira si la quantité $(T - 3y_1\theta_1)^2$ est notablement inférieure aux deux autres quantités correspondantes.

Les θ étant supposés négatifs, pour que λ_m puisse présenter un maximum, il faut que suivant une direction déterminée, la direction 1 par exemple, y_1 soit inférieur à $\frac{1}{3}$ et θ_1 soit notablement plus petit en valeur absolue que les autres θ.

Si ces conditions qui sont parfaitement compatibles avec les hypothèses faites au début, se trouvent réalisées, λ_m présentera à température croissante, d'abord un maximum, puis un minimum.

Si l'on revient au coefficient d'aimantation, on voit que celui-ci passe par un minimum puis par un maximum quand la température croît à partir du zéro absolu. L'interprétation de ce phénomène est la même pour le coefficient moyen, que

dans le cas du cristal orienté. Suivant la direction 1 les aimants moléculaires d'abord bloqués par les phénomènes cristallins sont brusquement libérés au moment où les y éprouvent leur variation rapide. Le coefficient d'aimantation χ_1 croît en même temps que la température. Si θ_1 est le plus petit des θ (supposés négatifs) le coefficient χ_1 a une valeur prépondérante dans le mélange ; le coefficient moyen varie dans le même sens que χ_1.

Il est facile de se rendre compte que les conditions à satisfaire pour avoir un écart initial de la deuxième catégorie sont

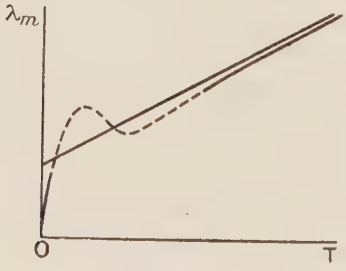

Figure 26.

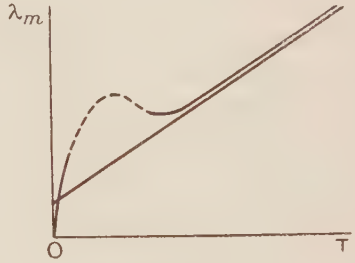

Figure 27.

parfaitement compatibles avec celles qui conduisent à un maximum de λ_m. On aura par suite, pour représenter λ_m, les deux types de courbes suivantes :

Champs moléculaires positifs

Supposons maintenant les champs moléculaires positifs et soit θ_1 le plus élevé des points de Curie. Ou bien, ce qui revient au même, supposons que l'un au moins des points de Curie θ_1 soit positif.

λ_m s'annulera à une certaine température $\mathfrak{T}$ donnée par l'équation

$$\mathfrak{T} - 3y_1\theta_1 = 0.$$

La température $\mathfrak{T}$ est l'analogue d'un point de Curie ; y_1

pouvant notablement différer de $\frac{1}{3}$ aux basses températures $\mathfrak{C}$ peut être très différent de θ_1 si θ_1 n'est pas trop élevé.

Le coefficient angulaire de la tangente à la courbe au point $\mathfrak{C}$ a pour valeur

$$(\lambda'_m)_{\mathfrak{C}} = \frac{1}{C}\frac{y_1 - T y'_1}{{y_1}^2}$$

c'est-à-dire qu'il est le triple du coefficient angulaire de la courbe relative à la seule direction 1 à la même température $\mathfrak{C}$.

Lorsque les y sont du premier type on a, suivant le sens de l'écart initial l'une des deux courbes suivantes :

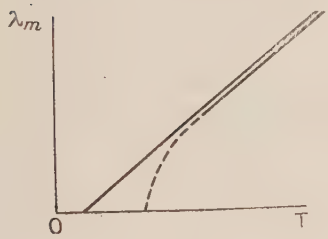

Figure 28.

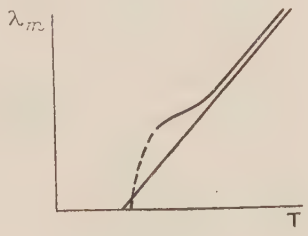

Figure 29.

Si les y sont du second type, et si les points de Curie sont très bas, il peut arriver que les courbes de variation de λ_m présentent un maximum et un minimum. Les courbes ont alors des formes analogues à celles des figures 24-25, mais elles coupent l'axe des T au point $T = \mathfrak{C}$; leur inclinaison en ce point est en général très grande.

Etude des courbes expérimentales.

La comparaison entre les courbes obtenues par la théorie et les données expérimentales, aura pour résultat, non seulement de montrer jusqu'à quel point les hypothèses fondamentales sont justifiées, mais encore de mettre en lumière certaines

propriétés nouvelles des substances étudiées. Chaque fois qu'une courbe expérimentale se rangera dans un des types prévus par la théorie, et le présent chapitre montrera que c'est toujours le cas, on pourra considérer comme probable que la substance en question satisfait aux conditions qui déterminent ce type. Par exemple, si la courbe des inverses présente un maximum et un minimum, il y aura des raisons de penser que les y appartiennent au second type. Il en résultera un premier renseignement sur la manière dont l'orientation des molécules varie avec la température.

On possède à l'heure actuelle fort peu de données expérimentales sur les variations thermiques des *coefficients d'aimantation principaux* des cristaux paramagnétiques. L'immense majorité des mesures se rapporte au *coefficient d'aimantation moyen.*

Les seules mesures s'étendant assez loin vers les basses températures pour présenter de l'intérêt au point de vue actuel, sont celles qui concernent la sidérose et qui se trouvent exposées au ch. V, p. 81.

Elles s'étendent de 85° à 400° abs. et portent sur chacun des coefficients principaux.

Les résultats sont représentés par la figure 9.

La courbe supérieure représente les phénomènes suivant une direction perpendiculaire à l'axe.

La courbe inférieure se rapporte au coefficient d'aimantation que l'on détermine lorsque le champ est parallèle à l'axe.

Les deux courbes deviennent à haute température sensiblement parallèles l'une à l'autre. Ce fait est bien d'accord avec les prévisions de la théorie relatives aux températures élevées : les deux courbes doivent avoir une même direction asymptotique de coefficient angulaire égal à $\frac{1}{C}$.

La courbe supérieure a tout à fait la même allure que la

courbe théorique de la figure 17 ; en particulier elle se touve manifestement au-dessus de son asymptote.

La courbe inférieure paraît calquée sur celle de la figure 18.

Il en résulte que chez la sidérose, suivant l'axe, y est supérieur à $\frac{1}{3}$; cette fonction est au contraire inférieure à $\frac{1}{3}$ suivant une direction perpendiculaire à l'axe.

Autrement dit, les phénomènes cristallins orientent les molécules de telle sorte, que leurs axes magnétiques fassent, en moyenne, un angle plus petit avec l'axe du cristal qu'avec les directions perpendiculaires.

Les expériences n'ont malheureusement pas pu être poussées jusqu'à température assez basse pour permettre d'affirmer ou de nier l'existence d'un minimum dans la courbe de λ_1 et λ_2.

La sidérose ne fournit donc pas de renseignements sur les variations de y avec la température aux basses températures. Par contre, la position relative des deux courbes permet d'affirmer qu'à température élevée la quantité $\frac{1}{3} - y$ tend vers zéro comme $\frac{b}{T}$.

Coefficients moyens. — Les mesures relatives au coefficient moyen d'aimantation sont assez nombreuses pour permettre de retrouver la plupart des cas particuliers que j'ai décrits.

1° D'après la théorie ; les substances qui ne possèdent aucun champ moléculaire doivent suivre la loi de Curie, malgré les phénomènes cristallins.

Kamerlingh Onnes et Oosterhuis (1) ont attiré l'attention sur ce fait que dans les sels à constitution complexe, où les atomes magnétiques sont fortement dilués, les champs moléculaires doivent être insensibles.

L'alun de fer $Fe^2(SO^4)^3(NH_4)^2SO^4 + 24H^2O$ réalise parfaitement ces conditions. Les atomes de fer y sont perdus au

(1) *Comm. phys. lab. leiden*, n° 139, p. 57, 1914.

milieu d'atomes diamagnétiques, aucun champ moléculaire n'y existe. Ce sel a été étudié par les auteurs précités entre 14°7 abs. et la température ordinaire. Dans tout cet intervalle il suit remarquablement la loi de Curie, comme le montre le tableau suivant :

T	290°0	169°6	77°3	64°6	20°4	17°9	14°7
$\chi.10^6$	30,4	51,8	114,7	137,0	432	492	598
$\chi.T10^5$	882	879	887	885	881	881	879

L'alun de fer appartient au système cubique ; c'est une deuxième raison pour qu'il suive la loi de Curie généralisée.

Le sulfate de Gadolinium orthorombique $Gd^2(SO^4)^3 8H^2O$ appartient à la même catégorie. Son cas a été étudié en détail au début de ce chapitre. Il suit la loi de Curie jusqu'à 1°9 abs.

Dans le sulfate ferreux à $7H^2O$ la dilution du fer n'est plus tout à fait suffisante pour que les champs moléculaires soient nuls. La droite limite passe un peu en arrière du zéro absolu.

Les champs moléculaires étant faibles, les écarts à la loi de Weiss sont imperceptibles.

Il en est de même pour le sulfate de manganèse à $4H^2O$.

Le chlorure de manganèse anhydre suit assez bien la loi de Curie jusque vers 65° abs. il s'en écarte ensuite, le coefficient d'aimantation augmentant moins vite que ne le voudrait cette loi, quand la température baisse (deuxième catégorie). On est tenté d'interpréter ces résultats en disant qu'il n'y a pas de champs moléculaires ($\theta = 0$) et que l'existence des écarts à la loi de Curie, met la théorie en défaut. Ce n'est là qu'une apparence. Le fait que la droite limite passe au voisinage du zéro absolu montre simplement que la moyenne $\frac{\theta_1 + \theta_2 + \theta_3}{3}$ est sensiblement nulle ; il n'impose nullement les trois conditions $\theta_1 = 0$ $\theta_2 = 0$ $\theta_3 = 0$, conditions qui doivent être satisfaites toutes trois, si l'on veut que la loi de Curie soit théoriquement applicable.

2° Les substances cristallisées dans le système cubique

doivent suivre la loi de Weiss. C'est précisément le cas du platine et des métaux ferromagnétiques à l'état β. Le platine seul est intéressant au point de vue qui nous occupe, parce qu'il a pu être étudié à très basses températures. Les ferromagnétiques n'existent à l'état β qu'à des températures trop élevées pour que les actions cristallines puissent y jouer un rôle important.

Le platine cristallise dans le système cubique, il a été étudié jusqu'à 14° abs. par Kamerling Onnes et Oosterhuis. La discussion faite au chap. III, p. 67 montre qu'il obéit à la loi de Weiss avec toute la précision que l'on peut attendre des expériences. Il ne se manifeste pas la moindre trace d'une courbure due soit aux actions cristallines, soit aux quanta.

Je n'ai pu trouver aucun exemple de substances qui appartenant de façon indiscutable au système cubique, présente des écarts à la loi de Weiss.

3° Courbes théoriques présentant des écarts à la loi de Weiss, sans maximum ni minimum.

Ecarts de la deuxième catégorie. — (La courbe des λ commence par rester au-dessous de son asymptote quand la température baisse).

Le palladium (probablement hexagonal) a été étudié au début de ce chapitre ; sa courbe des inverses est représentée par la figure 11. Elle peut être assimilée soit à la courbe théorique de la figure 25 (y du premier type) soit à la courbe (non mentionnée dans le texte) que l'on obtiendrait avec des y du second type et des points de Curie disposés de manière telle, qu'il ne se produise aucun maximum. Cette dernière courbe serait intermédiaire entre celle de la figure 25 et celle de la figure 27.

Le sulfate ferreux ammoniacal (clinorhombique) donne des résultats voisins de ceux du palladium, avec la différence que le θ moyen est positif. Ces résultats sont exposés au chapitre V, p. 88. La courbe des λ est très proche parente de la courbe théorique (fig. 29).

Les mesures s'arrêtent à environ 80° abs. Il serait intéressant de les poursuivre jusqu'à la température de l'hydrogène liquide. La courbe paraît en effet devoir couper l'axe des températures au-dessus de 60° abs. A supposer que son allure

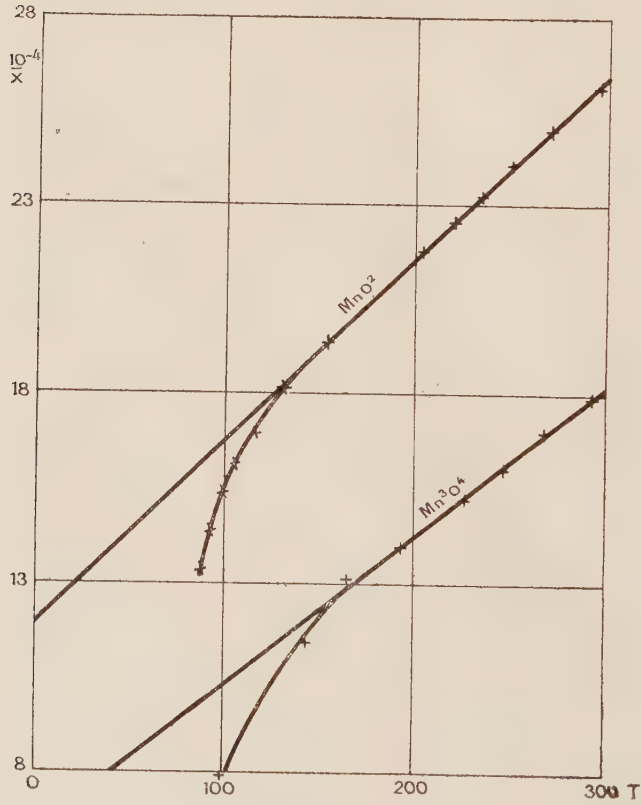

Figure 30.

ne change pas entre 80° et 60° elle montre que le sel en question sera ferromagnétique dans l'hydrogène liquide.

Ecarts de la troisième catégorie. — La courbe s'écarte de son asymptote en passant au-dessous d'elle.

Deux des oxydes de manganèse étudiés par Honda et Také Soné (1) paraissent se ranger dans cette catégorie.

Ce sont le bioxyde (orthorhombique) MnO^2 et l'oxyde salin Mn^3O^4 quadratique. Les écarts se manifestent à partir de

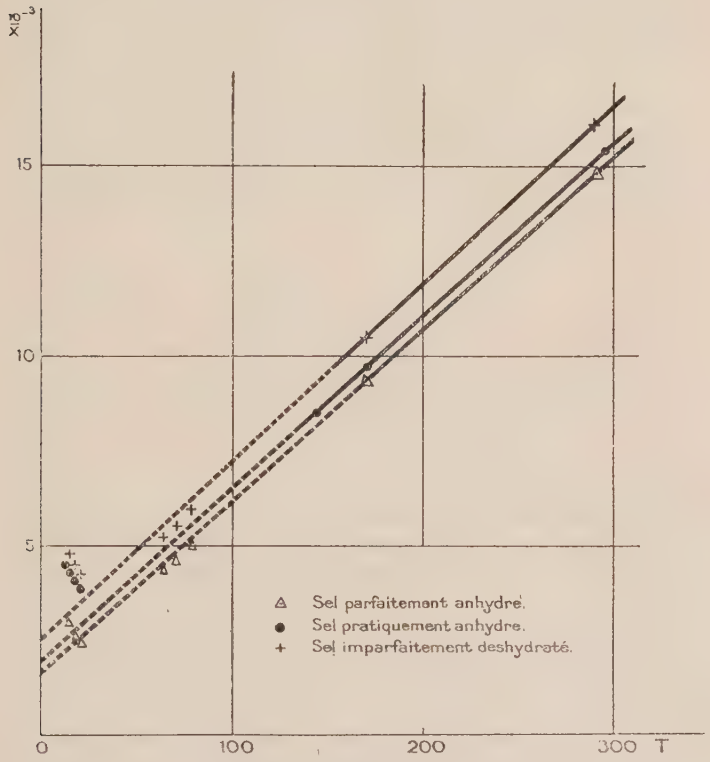

Figure 31.

150° abs. environ. Les courbes expérimentales ressemblent aux courbes théoriques des figures 24 et 28.

4° La théorie prévoit l'existence de courbes en λ présentant un minimum et un maximum.

(1) *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, vol. III, n° 3 (1914), p. 140.

Il existe au moins deux substances pour lesquelles les courbes expérimentales, bien déterminées présentent un minimum. Ce sont le sulfate ferreux anhydre étudié par Kamerlingh Onnes et Oosterhuis et le cérium métallique (Owen).

Les résultats de mesure pour le sulfate ferreux sont reproduits dans la figure 31. Il y a donc d'abord écart de la troisième catégorie à la loi de Weiss et ensuite minimum suivi d'une croissance rapide de λ. Les expériences ne s'étendent malheureusement pas assez loin vers les basses températures pour que l'on puisse voir si le maximum de λ prévu par la théorie existe réellement. Pour que la théorie fut confirmée,

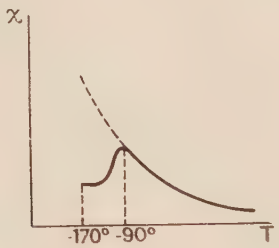

Figure 32.

il faudrait que la courbe après avoir passé par un maximum descendit couper l'axe des ordonnées au-dessous du point A. Cette conséquence de la théorie mériterait d'être confirmée par des expériences poussées jusqu'à la température de l'hélium liquide.

Le cérium étudié par Owen (1), ne contenait qu'une très faible proportion de fer (0,02 o/oo environ) son coefficient d'aimantation était rigoureusement indépendant du champ.

Le coefficient d'aimantation varie très peu entre — 170° et — 140°. Il croît entre — 140° et — 90°, présente un maximum vers cette température et paraît varier à partir de — 80° approximativement suivant la loi de Weiss. Le mémoire de

(1) *Loc. cit.*

Owen ne fournissant les résultats que sous forme de courbe, sans indication de nombres, ce dernier point ne peut guère être élucidé. Il est difficile aussi de se rendre compte s'il existe ou non un minimum du coefficient d'aimantation.

Un autre échantillon de cérium a été étudié par Owen. Son coefficient d'aimantation est indépendant du champ et diffère peu de celui du premier échantillon. La variation thermique

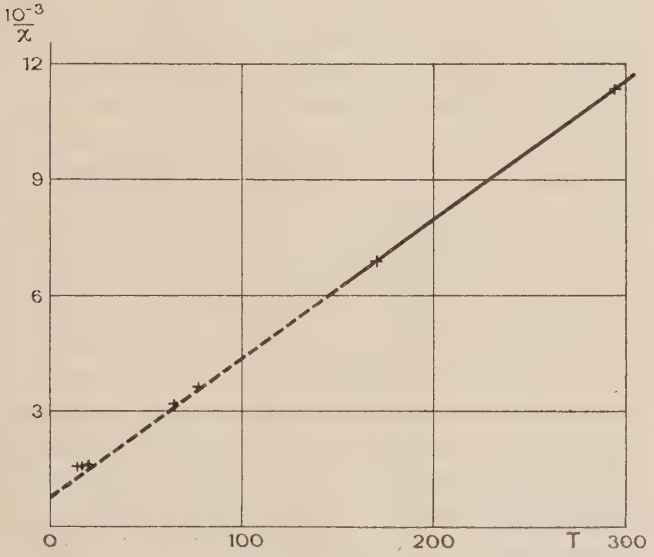

Figure 33.

est très différente; il n'y a plus ni maximum, ni minimum. De + 200° à — 80° les deux courbes de variation de χ sont pratiquement identiques; au-dessous de — 80° la courbe du deuxième échantillon reste hyperbolique.

Owen signale dans son mémoire que le premier échantillon a été chauffé jusque vers 800° tandis que la température du deuxième n'a pas dépassé 200°.

La théorie des actions cristallines expliquerait fort bien les

diverses particularités des résultats précédents, à condition d'admettre que le cérium peut exister sous deux formes allotropiques, et qu'une élévation de température de 800° est suffisante pour permettre le passage de l'une à l'autre. Dans l'une des variétés les conditions nécessaires à l'existence d'un maximum (conditions qui se rattachent étroitement à la forme du cristal) se trouveraient satisfaites. Elles ne le seraient plus dans la seconde.

La courbe relative au sulfate de manganèse anhydre (fig. 33) paraît bien se ranger aussi dans la catégorie des courbes à minimum. Les expériences poussées jusqu'à 14° abs. s'arrêtent juste au moment où la courbe a une tangente horizontale. Il est fort possible et même probable qu'elle remonte ensuite vers un maximum. S'il en était bien ainsi toutes les vérifications des théories quantistes reposant sur le cas du sulfate de manganèse s'évanouiraient.

La courbe du sulfate de manganèse anhydre, à l'opposé de ce qui a lieu pour le sulfate de fer, présente des écarts initiaux de la deuxième catégorie ; elle serait assimilable à la courbe théorique de la figure 27.

Quoi qu'il en soit du sulfate de manganèse, les exemples du sulfate ferreux anhydre et du cérium suffisent à démontrer la possibilité de l'existence du minimum. Si l'on veut attribuer les minima aux actions cristallines, il faut admettre que les fonctions y caractérisant l'orientation des molécules dans le cristal peuvent varier comme l'indiquent les courbes des figures 14 et 20. Autrement dit, il existe une région de température dans laquelle l'orientation des molécules due aux phénomènes cristallins varie avec une extrême rapidité. On ne peut se défendre de comparer ces variations brusques d'orientation à la diminution rapide des chaleurs spécifiques aux très basses températures. De là à rattacher les deux phénomènes à la même cause il n'y a qu'un pas. Sous l'influence des actions cristallines les molécules oscillent avec des fréquences bien déterminées et relativement élevées. Comme dans le cas

des chaleurs spécifiques on peut penser que l'énergie de leur mouvement n'est plus proportionnelle à la température absolue, mais varie comme le veut la théorie des quanta. Les quanta auraient ainsi *indirectement* une répercussion sur les phénomènes magnétiques.

Il reste à faire une dernière remarque.

Les écarts à la loi de Weiss ne se manifestent, en général, qu'à très basse température, le plus souvent au-dessous de 100° abs. Cela peut s'interpréter par le fait que dans les substances étudiées jusqu'ici, les champs moléculaires principaux sont faibles et ont entre eux des différences très faibles. La partie importante de l'écart initial dépend en effet de la différence des θ principaux. Elle a pour expression (équation 11, page 21) :

$$-2(\varepsilon_1\theta_1 + \varepsilon_2\theta_2 + \varepsilon_3\theta_3) - \frac{1}{9}\frac{(\theta_1-\theta_2)^2+(\theta_2-\theta_3)^2+(\theta_3-\theta_1)^2}{T},$$

Les deux termes dont elle se compose s'annulent lorsque les θ deviennent égaux les uns aux autres (les ε sont en effet liés par la condition $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 0$).

On obtiendrait probablement des écarts plus importants en étudiant les phénomènes suivant une direction déterminée du cristal au lieu de s'adresser au coefficient moyen ; il n'y aurait plus cette sorte de compensation entre les écarts relatifs aux diverses directions. Les variations de y_1 influeraient directement sur celles de λ_1, comme le montre la relation :

$$\lambda_1 = \frac{T}{3Cy_1} - n_1.$$

Les recherches dans cette voie pourraient fournir des résultats plus simples à interpréter que ceux qui ont été obtenus jusqu'à maintenant.

CONCLUSIONS

Les principaux faits qui paraissent établis par la présente étude sont les suivants :

1° Les solutions très concentrées peuvent ne pas obéir à la loi de Curie. Pour ces solutions le coefficient d'aimantation varie en fonction de la température suivant la loi $\chi(T - \theta) = C$ on peut traduire ce résultat d'expérience, en disant qu'*il existe des champs moléculaires dans les solutions concentrées*.

Le sulfate ferreux ammoniacal peut exister en solution dans différents états magnétiques distincts, à chacun de ces états correspondent un moment magnétique et un champ moléculaire. Le champ moléculaire est d'autant plus faible que le moment magnétique est plus élevé ;

2° Le platine et le palladium possèdent, en plus d'un diamagnétisme indépendant de la température, un paramagnétisme qui obéit à la loi $\chi.(T - \theta) = C$. Aux températures moyennes ces deux métaux ont un moment atomique égal à 8 magnétons ;

3° Le phénomène des coudes paraît être très fréquent, son importance est indéniable. Différentes données expérimentales réunies dans le chapitre IV mettent en évidence certains de ses caractères ;

4° La sidérose orientée par rapport au champ, la dioptase, le sulfate ferreux ammoniacal cessent de suivre la loi de Weiss à basse température. Leurs écarts à cette loi ont été étudiés jusqu'à la température de l'air liquide. La sidérose fournit le premier exemple que l'on possède des variations de chacun des coefficients d'aimantation principaux d'un cristal,

en fonction de la température. La loi de Weiss est valable comme loi limite aux températures élevées ;

5° En introduisant des champs moléculaires anisotropes et des énergies potentielles fonction de la direction (pour tenir compte des orientations cristallines) dans la théorie cinétique du paramagnétisme, on trouve les courbes de variations des coefficients d'aimantations des substances cristallisées avec la température dans les divers cas particuliers qui peuvent se présenter.

Ces courbes suffisent à représenter toutes les données expérimentales actuellement connues. Il en résulte que les quanta ne paraissent jouer aucun rôle dans les phénomènes magnétiques proprement dits.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE PREMIER. — Mesures absolues, appareils. . . 9

Mesures du champ magnétique 9

Mesures à la balance de Cotton 10

Mesures au balistique 14

Mesure en valeur absolue des coefficients d'aimantation de deux solutions 18

Appareil de mesure des coefficients d'aimantation.

Principe 24

Electro-aimant 25

Equipage mobile 27

Electro-dynamomètre 29

Amortisseur 30

Observation des déplacements 30

Suspension du tube 31

Charpente support de l'appareil 32

Sensibilité 33

Appareil à torsion 34

Etuves et fours 36

Mesure des températures 37

Marche d'une série de mesures 39

Corrections 40

Précision des mesures 42

CHAPITRE II. — Les solutions 44

Mesures 45

Préparation 46

Remplissage et fermeture des ampoules de mesure. 48

Calculs 51

Résultats 52

CHAPITRE III. — Platine et palladium 59

Valeurs absolues à température ordinaire . . . 61

Mesures à diverses températures. Platine. . . . 63

Discussion des données antérieures sur le platine . 65

Pages

Palladium 69
Expériences de Curie et de Honda 70
Chapitre IV. — Les droites coudées. 72
Le nickel. 75
Les métaux rares 77
Le platine 78
La magnétite 78
Chapitre V. — Mesures sur les cristaux 81
La sidérose orientée 84
La dioptase. 87
Le sulfate ferreux ammoniacal 88
Chapitre VI. — Les cristaux paramagnétiques (théorie). 92
Les actions cristallines 98
Courbes χ du premier type 109
Courbes χ du second type 113
Coefficient moyen d'aimantation 114
Ecarts de la deuxième catégorie. 118
Basses températures. 118
Champs moléculaires négatifs 120
Champs moléculaires positifs 122
Etude des courbes expérimentales 123
Coefficients moyens 125
Conclusions 134

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES ALLIAGES MÉTALLIQUES

VU ET APPROUVÉ :
Strasbourg, le 28 juin 1921.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Signé : E. BATAILLON.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Strasbourg, le 30 juin 1921.
Le Recteur de l'Académie de Strasbourg,
Signé : S. CHARLÉTY.

LAVAL. — IMPRIMERIE BARNÉOUD.